BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXXV —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	$> <$
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	Rt
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool
Symétrique	sym.
Température	T
Transformation	transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, G. BERTRAND, E. BLAISE, A. DAMIENS,
A. LEPAPE, C. MARIE.

RÉDACTEURS :

MM. E. AUBEL, V. AUGER, J. BARBAUDY, A. BLANCHETIÈRE,
L. BOURGEOIS, BURGEVIN, H. CARDOT, P. CARRÉ, E. CATTELAIN,
P. CHALOT, M[lle] R. COUCHET, MM. H. COUSIN, E. DARMOIS, J. DUCLAUX,
H. FABRE, M[lle] S. LEDEBT, MM. A. LEPAPE, E. LUCE, MARCH, C. MARIE,
M[lle] M. MARQUIS, MM. M. MURAT, R. PERRIN, F. REVERDIN,
F. SCHMID, R. SCHMUTZ, M. SOMMELET, V. THOMAS, E. VINCENT,
A. WAHL, R. WURMSER.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1924

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXXV.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

LE CAMPHRE SYNTHÉTIQUE;

SON ÉTAT ACTUEL

Conférence-causerie faite à la Section lilloise de la Société Chimique de France, le 15 mars 1923,

Par M. André MEYER

Docteur ès sciences physiques; Chef du Laboratoire de Recherches et Fabrications organiques aux Etablissements Kuhlmann.

I. — Introduction.

Le camphre, l'un des corps les plus curieux offerts par la nature, a pris depuis un demi-siècle une importance industrielle croissante : il est, en effet, l'origine de l'industrie si florissante du celluloïd grâce à la propriété, qu'aucun autre composé ne possède à un tel degré, de former avec la nitrocellulose une solution solide douée de qualités mécaniques et plastiques spéciales. Si la synthèse totale reste une conquête relativement récente du laboratoire, puisqu'elle ne fut effectuée qu'en 1904, les synthèses partielles à partir de l'essence de térébenthine remontent à Berthelot (1), Riban (2), Bouchardat et Lafont (3), c'est-à-dire à environ cinquante ans.

C'est de 1895 que datent les premiers brevets relatifs à la synthèse industrielle du camphre. A cette époque, en effet, l'augmentation de la consommation et la raréfaction des camphriers, exploités d'une manière primitive, provoquaient la hausse du produit. A ce moment, la guerre sino-japonaise se terminait par la cession de Formose au Japon, lequel, quelques années plus tard, se réservait le monopole de la vente du camphre. La guerre russo-japonaise contribua encore à l'élévation des prix, si bien que des essais de fabrication industrielle à partir de la térébenthine sont tentés de 1903 à 1907 dans différents pays. En 1903, aux Etats-Unis, l'*Ampère Electro chemical C°* monte une usine aux Niagara Falls, mais les rendements sont infimes. En France, en 1907, sous les auspices de la Société *Le Camphre*, une usine fut installée à Bonnières; elle travailla d'abord d'après les brevets de M. Béhal, puis

(1) Berthelot, *C. R.*, t. **47**, p. 266; t. **55**, p. 496.
(2) Riban, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. **6**, p. 353.
(3) Bouchardat et Lafont, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 9, p. 507, et t. **15**, p. 145, 172.

de M. Dubosc, et enfin d'après un procédé original. Mais bien que cette affaire fut appuyée par certains fabricants de celluloïd, elle ne put lutter contre la concurrence du Japon qui pratiqua systématiquement la baisse afin de tuer l'industrie naissante; en outre, mal administrée au point de vue financier, la société fut rapidement acculée à la faillite. En Angleterre, la *British Camphor Cy* exploita également une licence du procédé Béhal. Schering, Boehringer et Schmitz, en Allemagne, de Laire, à Calais, fabriquèrent aussi pendant un certain temps; mais vers 1910, le camphre japonais restait à peu près seul maître du marché.

Cependant la consommation s'accroît sans cesse, alors que l'exploitation du camphrier devient de plus en plus onéreuse. Il faut, en effet, sacrifier l'arbre pour en distiller le bois à la vapeur et recueillir la précieuse cétone, et comme, à Formose, on s'éloigne de plus en plus de la côte, l'exploitation est gênée par des peuplades sauvages hostiles. D'autre part, les plantations nouvelles ne peuvent donner de récolte avant une cinquantaine d'années. On chercha alors à perfectionner les procédés de distillation et de raffinage du camphre et à extraire celui existant dans les feuilles de camphrier (1 à 3 0/0). Mais ce sont là des palliatifs insuffisants.

La guerre mondiale survenue, malgré les hauts prix de l'essence, les procédés synthétiques reviennent en honneur. Le camphre naturel atteint, en effet, des prix fantastiques, encore accrus, après l'armistice, par suite de l'élévation des changes. En France, en Suisse, aux Etats-Unis, au Japon même, des groupements se constituent pour reprendre les études relatives à la fabrication du camphre.

C'est ainsi qu'en juillet 1919, le Syndicat des fabricants de celluloïd et MM. Darrasse et Roques, raffineurs de camphre, envisageant la possibilité de remettre sur pied le procédé ayant fonctionné à Bonnières, mais jugeant avec raison nécessaire de le contrôler rigoureusement au point de vue technique, me confiaient la mission d'y apporter au besoin les modifications nécessaires. Les recherches furent effectuées dans les laboratoires et sous la direction de M. Ferdinand Roques, à Saint-Ouen. D'une manière indépendante, MM. Darrasse frères et Dupont poursuivaient leurs études sur une méthode nouvelle et élégante qu'ils avaient élaborée. Eu février 1920, nous déposions, M. Roques et moi, une demande de brevet relative à la préparation du camphène, M. Roques agissant comme représentant du Syndicat d'études (1). Le Syndicat d'études fut dissous peu après, lors de la fondation de la *Société alsacienne de Produits Chimiques*. Cette société avait, en effet, manifesté l'intention d'installer la fabrication du camphre synthétique à Vaugoin, près La Rochelle, en utilisant le procédé qui lui était apporté par les fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse (2).

Cependant, il ne semble pas que ce procédé soit actuellement sorti de la période d'essai. La Société alsacienne a d'ailleurs été

(1) B. F. 523.902 du 13 février 1920.
(2) B. F. 510.002 du 12 juin 1919. Brevets anglais 144.604 et 158.533.

contrecarrée dans ses projets par la déconfiture de son organe financier, la Banque Industrielle de Chine, et aussi par la baisse de prix du camphre naturel. Tout dernièrement, on a annoncé qu'elle avait mis au point sa fabrication sur un pied industriel.

Le Japon lui-même a entrepris la fabrication synthétique du camphre, afin d'alimenter ses usines de celluloïd et pouvoir concurrencer directement les autres fabriques mondiales.

Je n'insisterai ici que sur les principes généraux de la synthèse industrielle du camphre et je renverrai, pour les détails complémentaires, aux diverses publications signalées dans l'annexe bibliographique.

II. — Réactions chimiques conduisant au camphre.

Les essences de térébenthine sont constituées principalement par un mélange de deux carbures $C^{10}H^{16}$, le *pinène* α et le *pinène* β, de points d'ébullition voisins, différant par la place de la double liaison et qui fournissent par l'action de HCl sec le même chlorhydrate de pinène. Ces carbures ont fait l'objet récemment d'études très serrées de la part de MM. Darmois, Vavon et Pariselle. Comme l'ont montré ces auteurs, les proportions relatives des deux pinènes et leurs signes rotatoires varient avec la provenance de l'essence et par suite les diverses fractions de celle-ci ont des pouvoirs rotatoires et des compositions très diverses. Il en est de même de leurs dérivés et, en particulier, du chlorhydrate de pinène. Ce composé $C^{10}H^{17}Cl$ est l'éther chlorhydrique de l'isobornéol :

(1) $$C^{10}H^{16} + HCl = C^{10}H^{17}Cl$$

Par enlèvement d'hydracide, on obtient le *camphène* $C^{10}H^{16}$, isomère avec les pinènes, mais en différant par la structure moléculaire :

(2) $$C^{10}H^{17}Cl = C^{10}H^{16} + HCl$$

Le camphène, traité par les acides organiques, se transforme en éthers de l'isobornéol, suivant la réaction étudiée en 1894 par Bertram et Walbaum (1) :

(3) $$C^{10}H^{16} + R.CO^2H = R.CO^2C^{10}H^{17}$$

Ces éthers, par saponification, conduisent à l'alcool correspondant, l'isobornéol $C^{10}H^{17}OH$ (plus ou moins mélangé de son isomère, le bornéol) :

(4) $$R.CO^2C^{10}H^{17} + NaOH = R.CO^2Na + C^{10}H^{17}OH$$

Enfin, l'oxydation de l'alcool (isobornéol ou bornéol) conduit au camphre :

(5) $$C^{10}H^{17}OH + O = H^2O + C^{10}H^{16}O$$

(1) *J. für. pr. Ch.* (2), 1894, t. 49, p. 1.

Tel est, schématiquement, l'ensemble de réactions sur lequel est fondée la production industrielle du camphre.

Ce processus peut subir des variantes.

1° On peut sauter par-dessus la phase *camphénation* et passer directement du chlorhydrate de pinène aux éthers isobornyliques, réactions mises en œuvre, par exemple, dans les procédés de M. Béhal et de M. Dubosc. Il suffit de faire agir sur le chlorhydrate de pinène un sel organique tel que l'acétate de plomb (Béhal), le formiate de sodium (Dubosc), l'acétate de zinc (vou Heyden), etc.; suivant l'équation :

$$R.CO^2M + C^{10}H^{17}Cl = MCl + R.CO^2C^{10}H^{17}$$

Dans cette réaction qui est réalisée en présence de l'acide organique comme solvant, il y a toujours formation de camphène par enlèvement d'hydracide au chlorhydrate de pinène : c'est pourquoi le brevet de Heyden préconise l'emploi de sel de zinc, le chlorure de zinc formé agissant comme agent d'éthérification (1).

2° On peut passer directement du camphène au camphre par oxydation. Cette réaction, réalisée à l'aide du noir de platine et de l'oxygène de l'air par Berthelot, et à l'aide de l'acide chromique par Riban (2), a été l'objet d'un assez grand nombre de brevets, mais elle donne souvent lieu à la formation de produits secondaires. Elle a été reprise récemment par la Société suisse *Camphora* qui aurait réussi à la réaliser dans de bonnes conditions de rendement :

$$C^{10}H^{16} + O = C^{10}H^{16}O$$

3° On peut enfin éthérifier directement le pinène par un acide organique et le transformer, plus ou moins intégralement suivant la nature de l'acide employé, en éthers bornyliques ou isobornyliques.

C'est la méthode décrite, dès 1885, par Bouchardat et Lafont (3), qui ont utilisé l'acide acétique et l'acide formique. Mais, dans ces éthérifications, il se produit toujours une transposition et on obtient également des éthers du terpinéol, tandis qu'une partie importante du pinène est transformée en limonène ou dipentène, de sorte que les rendements sont assez faibles :

$$R.CO^2H + C^{10}H^{16} = R.CO^2C^{10}H^{17}$$

On a essayé d'employer d'autres acides, tels que les acides benzoïque, chlorobenzoïque, salicylique ; les rendements se sont trouvés améliorés, quoique insuffisamment. On a alors songé aux acides bibasiques, et l'*Ampère Electrochemical C°*, en 1903, chauffait l'acide oxalique sec avec l'essence de térébenthine, ce qui donnait une mélange d'oxalate et de formiate d'isobornyle, mais

(1) B. F. 365,814.
(2) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 24, p. 17.
(3) *Loc. cit.*

la formation de produits secondaires réduisait le rendement à 20 0/0 de la térébenthine mise en œuvre (1).

C'est à la suite de cet échec qu'on a repris la méthode esquissée ci-dessus (chlorhydrate de pinène, camphène, éthers bornyliques).

Cependant, dans ces dernières années, on est revenu à l'éthérification directe du pinène.

En 1919, la *Société de Thann et Mulhouse* (2) a breveté l'éthérification de l'essence de térébenthine par l'acide tétrachlorophtalique. Si l'acide phtalique ou ses dérivés nitrés ne donnent que des rendements médiocres, le dérivé tétrachloré, au contraire, chauffé à 110-140° avec le pinène, de préférence dilué dans un solvant, fournit avec un rendement de 97 0/0 de la théorie, par rapport à l'acide tétrachloré, l'éther dibornylique neutre $C^6Cl^4(CO^2C^{10}H^{17})^2$. On élimine l'excès de pinène et le dipentène formé par distillation ou entraînement à la vapeur d'eau. L'éther dibornylique, saponifié par la soude alcoolique, donne le *bornéol* avec un rendement de 72 0/0 en produit pur. Par ce procédé, on a un bornéol actif, gauche si l'on part d'essence française, lequel produit du camphre gauche par oxydation. Le pouvoir rotatoire n'a d'ailleurs aucune influence pour les applications du camphre et si le Codex ne connaît que le camphre naturel droit, l'emploi du camphre gauche en médecine ne paraît avoir aucun inconvénient et il en a été fait un large usage, pendant la guerre, en Allemagne, où l'on ne disposait alors que de produit synthétique (3). L'acide tétrachlorophtalique est régénéré et rentre en réaction ; il y a cependant une perte et l'emploi de ce réactif doit être assez onéreux.

Presque simultanément, MM. Darrasse frères et Dupont préconisaient, comme agents d'éthérification du pinène, les acides monobasiques en C^{10} et C^{12} (acides caprique et laurique) et les acides bibasiques en C^8, C^9 et C^{10}. Ils ont étudié particulièrement l'utilisation de l'acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$ que l'on prépare en traitant par la potasse fondante l'huile de ricin. L'éthérification fournit un éther acide de bornyle avec un rendement de 50 0/0 par rapport à la térébenthine employée et 50 0/0 de dérivés terpéniques (éthers du terpinéol, dipentène, etc.) (4).

Dans un brevet postérieur demandé en 1920 (5), MM. Darrasse et Dupont sont revenus à l'acide oxalique, en présence de ce qu'ils dénomment un *catalyseur liquide*. Si l'on emploie le tétrachloréthane, on obtient, en chauffant une demi-heure, à 140°, le pinène avec l'acide oxalique, l'oxalate neutre de bornyle avec un rendement excellent, alors que ce procédé avait échoué entre les mains de l'*Ampère Electro Chemical C°*. Schering avait employé également cette méthode, mais en opérant en solution dans le tétrachlorure de carbone, en présence de $AlCl^3$ (6).

(1) D. R. P. 134.553. E. P. 14754 de 1900.
(2) B. F. n° 510.002. — E. P. 144.604 et 158.533.
(3) *Journ. de Ph. et de Ch.*, (7), 1916, t. **13**, p. 110.
(4) B. F. 500.080 du 25 avril 1919.
(5) B. F. 528.445 du 9 juin 1921.
(6) Schering, B. F. 393.478. D. R. P. 208.487.

S'il en est ainsi, ce second procédé serait très supérieur au procédé à l'acide sébacique. La préparation de cet acide à partir de la potasse et de l'huile de ricin est onéreuse, les rendements ne sont, en effet, que d'environ 50 0/0 et la potasse, coûteuse, ne peut être remplacée par la soude. Mais l'acide sébacique, comme d'ailleurs l'acide tétrachlorophtalique, est insoluble dans l'eau, tandis que l'acide oxalique est soluble, et toute l'économie de ces méthodes doit être fondée sur la régénération plus ou moins facile de l'acide qui sert d'agent éthérifiant. Jusqu'ici, il ne semble pas qu'aucun de ces procédés ait reçu la sanction de l'expérience industrielle.

M. Peufaillit a réalisé, d'après un brevet demandé fin 1921 (1), la transformation du pinène en isobornéol à l'aide des phénols ou de leurs dérivés halogénés (tribromophénol, trichlorophénol ou trichlorocrésol) en présence de toluène, par exemple. On saponifie les produits d'addition formés par la soude et on entraîne à la vapeur l'isobornéol. Il se forme en même temps du camphène et des dérivés terpéniques. Le rendement en isobornéol serait voisin de 60 0/0.

Revenons avec quelques détails sur les différentes transformations qui ont été esquissées ci-dessus.

A. *Préparation du chlorhydrate de pinène.*

La production du chlorhydrate de pinène solide est accompagnée de celle du chlorhydrate liquide de dipentène $C^{10}H^{16},2HCl$, lequel prédomine, comme on le sait, surtout en présence d'humidité. Après essorage du chlorhydrate solide, il reste une solution de ce produit dans le chlorhydrate liquide, et il est nécessaire de refroidir énergiquement pour avoir un rendement maximum. Celui-ci est d'environ 60 0/0 de la théorie. La température la plus favorable pour la chlorhydratation est, comme l'indique d'ailleurs Berthelot et comme l'ont confirmé différents auteurs, aux environs de 35°; l'emploi d'acide chlorhydrique gazeux et d'essence rigoureusement secs est une condition essentielle.

B. *Camphénation.*

La transformation en camphène a fait l'objet de nombreux travaux. Nous en résumerons quelques-uns, renvoyant à la partie bibliographique l'énumération des autres.

Berthelot, en 1858, chauffant le benzoate de soude ou le savon avec le chlorhydrate de pinène gauche en tubes scellés, obtint ainsi le camphène gauche. Riban utilisa la soude, l'acétate de soude sec, la potasse alcoolique. Wallach, Marsh et Stockdale, en 1890, se servent d'acétate de soude en milieu acétique, Wagner et Brickner, d'acétate d'argent. L'aniline a été employée en 1867 par Lauth et Oppenheim. Ce procédé a été étudié, en 1908, par Ullmann et Schmid et breveté par l'*Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrika-*

(1) B. F. 545.368 du 29 décembre 1921.

tion (1). On chauffe une molécule de chlorhydrate de pinène avec 2 molécules au moins d'aniline; il se forme de la bornylaniline dans une première phase de réaction, laquelle se détruit par distillation en donnant du camphène. Le rendement, d'après Ullmann, peut atteindre 96 0/0 de la théorie et dépend d'ailleurs de la manière de conduire la réaction. C'est ce procédé qui m'a donné le camphène le plus pur, mais la régénération de l'aniline ne se fait pas sans perte.

Reychler (1896) (2), obtient un rendement de 75 0/0 par l'emploi du phénate de potassium sec; la B.A.S.F. a préconisé les phénates alcalins en solution aqueuse, avec un excès de phénol, à 160° en autoclave (3).

Les *Fabriques bâloises de produits chimiques* (1906) (4) emploient l'oléate de plomb en solution dans l'oléine (acide oléique de saponification). C'est le procédé employé industriellement à Bonnières. On dissout la litharge dans l'oléine, puis on chauffe pour éliminer l'eau; on introduit le chlorhydrate de pinène et on chauffe à reflux, vers 180-200°. Il se forme $PbCl^2$; et l'acide oléique est régénéré. On distille le camphène, et le résidu est essoré pour séparer le chlorure de plomb de l'acide oléique, lequel rentre en réaction ultérieurement.

$$(C^{18}H^{33}O^2)^2Pb + 2C^{10}H^{17}Cl = PbCl^2 + 2C^{10}H^{16} + 2C^{18}H^{34}O^2$$

Mais, dans cette réaction, si le rendement est voisin de la théorie, j'ai constaté que le camphène produit est impur et ne titre guère que 70 à 75 0/0, le reste étant des produits de décomposition de l'acide oléique, de sorte que l'éthérification ultérieure ne paraît fournir qu'un rendement apparent de cet ordre, alors qu'elle est intégrale avec le camphène pur.

Schering a revendiqué l'emploi de l'ammoniaque aqueuse ou du gaz ammoniac sec sous pression vers 210°: le rendement est de 90 0/0, mais nécessite une durée de chauffe de 20 heures (5).

La *Rheinische Gummi und Celluloïd Fabrik*, de Mannheim, dans un brevet de 1912, abaisse la température et la durée du chauffage en employant le phénol comme dissolvant (température 180° pendant 5 heures seulement) (6).

D'autres brevets utilisent la soude, l'oxyde de zinc, la chaux, les acétates de zinc, etc. Tous ces procédés sont plus ou moins avantageux et donnent un camphène de pureté variable.

Au cours des essais que j'ai effectués sur ce sujet, j'ai modifié le procédé de la Société bâloise de Produits chimiques utilisé à l'usine de Bonnières, en remplaçant par le phénol ou ses homologues, l'acide oléique, coûteux et qui a l'inconvénient, indiqué plus haut, de donner un camphène souillé de produits étrangers.

(1) *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 3206. B. F. 396.244.
(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **15**, p. 371.
(3) B. F. 368.170.
(4) B. F. 369.257 et addition 7217.
(5) B. F. 321.851.
(6) D. R. P. 264.246.

L'oxyde de plomb se dissout, en effet, dans le phénol à chaud en donnant avec élimination d'eau, un phénate de plomb soluble dans l'excès de phénol, lequel réagit sur le chlorhydrate de pinène suivant l'équation :

$$(C^6H^5O^2)^2Pb + 2C^{10}H^{17}Cl = 2C^6H^5OH + 2C^{10}H^{16}$$

L'opération se fait à reflux, sans utiliser d'autoclave.

On peut utiliser les mélanges de phénols, tels que le tricrésol ou le phénol paille, qui ont l'avantage de ne pas cristalliser et peuvent être séparés plus facilement du camphène par distillation. Le chlorure de plomb résiduel est très propre et se laisse aisément essorer de l'excès de phénol. Je donnerai deux exemples de ces réactions.

1° 1500 p. de phénol cristallisé chauffé à 120° sont additionnées peu à peu de 420 p. de litharge. On agite et on élimine par distillation l'eau formée. On ajoute alors 600 p. de chlorhydrate de pinène et l'on chauffe à reflux à 140-150° pendant 6 à 8 heures. On fractionne ensuite, en recueillant, entre 150 et 163°, 579 p. de camphène cristallisable qui, après lavage à la soude, fournit 429 p. de camphène pur, soit 90 0/0 de la théorie. De 163 à 176° on recueille 115 p. de phénol contenant du camphène, que l'on utilise pour l'opération suivante.

Avec le phénol paille, commençant à distiller vers 190°, la réaction est encore plus facile.

2° 2250 p. de phénol paille sont additionnées de 1080 p. de litharge, vers 120° et on distille l'eau formée. On a alors une solution homogène. On ajoute 1500 p. de chlorhydrate de pinène; la pâte ainsi obtenue est suffisamment fluide à 130-135°. On la chauffe à reflux pendant 10 heures, puis on distille. A 140° il passe du camphène, la majeure partie bouillant entre 157 et 160°. On pousse la distillation jusqu'à 170°. Presque tout le distillat se solidifie. On recueille à part la fraction 170-180°. On lave à la soude les deux portions et on obtient, d'une part, 1015 p. de camphène cristallisé et, d'autre part, 82 p. de camphène fondant un peu plus bas, soit un rendement de 95,5 0/0 de la théorie.

Toutes les opérations faites donnent des rendements analogues.

C. *Éthérification du camphène.*

L'éthérification du camphène utilise généralement l'acide acétique ou l'acide formique.

Bertram et Walbaum (1894) (1) ont employé l'acide sulfurique à 50 0/0 comme catalyseur. Barbier et Grignard préconisèrent l'acide benzène-sulfonique (2). Kondakow, le chlorure de zinc, mais celui-ci est peu avantageux, car il provoque des résinifications (3).

A l'usine de Bonnières, on appliquait le procédé Dubosc, consistant à chauffer le camphène avec de l'acide formique à 85-90 0/0 en

(1) *Loc. cit.*, Verley, Urbain, Feige, B. F. 484.557.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **4**, p. 139.
(3) *Journ. pr. Ch.*, (2), 1901, t. **65**, p. 201.

présence d'anhydride phtalique, vers 55-60°. L'éther formique, peu soluble dans l'excès d'acide, rentrait en fabrication. On purifiait l'éther isobornylique par distillation sous pression réduite. Le rendement est quantitatif si l'on part d'un camphène pur.

L'emploi d'acide acétique est plus onéreux.

D. — *Saponification des éthers.*

La saponification n'appelle aucune remarque particulière. On a utilisé la soude alcoolique, mais, dans le cas des éthers formiques, la soude aqueuse à l'ébullition à reflux fournit l'isobornéol avec un rendement quantitatif. Avec l'acétate on est obligé de chauffer à l'autoclave. On essore l'isobornéol et on concentre les lessives alcalines pour en récupérer le sel organique.

E. — *Oxydation de l'isobornéol ou du bornéol.*

L'oxydation en camphre est une opération des plus délicates qui a fait l'objet de nombreux brevets. On emploie généralement un excès d'oxydant assez considérable, vu la stabilité relativement grande de la molécule cétonique. Le plus souvent c'est le bichromate de potassium ou de sodium et l'acide sulfurique qui sont usités. L'alun de chrome résiduel est généralement vendu pour la tannerie, ce qui est suffisamment rémunérateur pour qu'on puisse éviter l'opération délicate de la régénération de l'acide chromique. La température favorable pour l'oxydation est de 45° et monte jusqu'à 80-85°; il est essentiel d'agiter énergiquement au cours de cette opération. Le camphre obtenu est coloré en vert par les sels de chrome et doit être raffiné.

D'autres procédés d'oxydation ont été étudiés.

L'acide nitrique seul, suivant l'ancienne méthode de Pelouze, ou en présence de catalyseurs (acide vanadique, Austerweil (1); $FeCl^3$, Br, ClO^3K (Du Pont de Nemours) (2) (avec récupération des vapeurs nitreuses) (3) a l'inconvénient de donner un camphre souillé de petites quantités de produits nitrés, ou d'un peu d'acide camphorique, ce qui le rend huileux lorsque l'opération n'a pas été bien conduite.

Le chlore agissant sur le bornéol en solution dans le benzène, l'éther de pétrole, etc. (Boehringer (4) ou les hypochlorites, en nature ou à l'état naissant par voie électrolytique (Bâle) (5) donnent aussi un camphre contenant des impuretés. Le permanganate de potassium en solution aqueuse ou acétonique (B. A. S. F.) n'a pas été employé pratiquement.

Les procédés catalytiques d'oxydation directe ou indirecte par l'air ou l'oxygène semblent destinés à supplanter tous les autres,

(1) B. F. n° 392.011.
(2) U. S. P. 1.313.661 du 19 août 1919.
(3) B. F. 377.926.
(4) B. F. n° 352.888 et add. 1663 et 6298.
(5) B. F. n° 362.956 et 387.539.

mais le problème est rendu délicat par suite de la déshydratation relativement facile du bornéol et surtout de l'isobornéol, avec retour au camphène.

Schmitz (1) emploie à cet effet les oxydes de cuivre, de nickel, ou les peroxydes de manganèse, etc. en présence de bases : cette dernière addition aurait pour effet d'empêcher la déshydratation. Cette réaction est utilisée par la Rheinische Kampferfabrik, qui chauffe le bornéol à 180° en autoclave avec l'oxyde de cuivre.

Aloy et Brustier ont étudié la déshydrogénation catalytique du bornéol par le cuivre et le nickel réduits, suivant la méthode de Sabatier et Senderens. Cette opération s'effectue vers 300° avec le cuivre et vers 350° avec le nickel (2).

Le camphre obtenu par tous ces procédés doit être raffiné, par distillation à la vapeur d'eau surchauffée, ou sublimé ou enfin recristallisé, afin d'en séparer les dernières traces de bornéol ou d'isobornéol.

Suivant la nature de l'essence de térébenthine initiale et la méthode employée à la préparation, le camphre synthétique est inactif ou actif. Généralement celui préparé par l'intermédiaire du camphène et des éthers isobornyliques est inactif tandis que les méthodes donnant directement un éther du bornéol à partir d'un pinène actif fournissent un camphre actif.

Comme procédés ayant eu une réalisation industrielle, on peut donc citer les suivants :

Procédé Béhal (3) :

Chlorhydrate de pinène → Acétate d'isobornyle → Isobornéol
(acétate de Pb + CH^3CO^2H)
→ Camphre.

Procédé Dubosc (4) :

Chlorhydrate de pinène → Formiate d'isobornyle → Isobornéol
(formiate de Na + $H.CO^2H$)
→ Camphre.

Société Le Camphre :

Chlorhydrate de pinène → Camphène → Formiate d'isobornyle
(oléate de plomb)
→ Isobornéol → Camphre.

Procédé Ampère Electro-Chemical C°, modifié par Darrasse et Dupont (5) :

Pinène → Ether oxalique (ou sébacique) → Bornéol → Camphre.

(1) B. F. n° 387.053.
(2) *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1914, t. 10, p. 49.
(3) B. F. n° 349.896 et 361.978.
(4) B. F. n°s 349.852 et 370.293; 382.790-383.478.
(5) *Loc. cit.*

Thann et Mulhouse :

Pinène → Ether tétrachlorophtalique → Bornéol → Camphre.

Schering; Société Camphora :

Chlorhydrate de pinène → Camphène → Camphre.

De tous ces procédés, il semble qu'à l'heure actuelle, on revienne de préférence à ceux qui passent directement du pinène aux éthers du bornéol ou à ceux qui oxydent directement le camphène en camphre. Le nombre des opérations est en effet réduit au minimum. Il est intéressant de remarquer qne ce sont aussi les plus anciennement connus. Mais ce n'est que tout récemment qu'on a pu songer à les réaliser en pratique. Malheureusement, il est à craindre qne le Japon, conformément à sa condnite antérieure, ne réalise, malgré l'épuisement relativement prochain des forêts de camphriers, une politique de *dumping* à outrance afin de conserver son monopole, en fabriquant, au besoin lui-même, du camphre de synthèse et du celluloïd.

Notre pays est admirablement placé comme producteur d'essence; l'Algérie et les colonies peuvent également, en développant les plantations de pins d'Alep, devenir productrices de térébenthine. Il serait extrêmement souhaitable qne le camphre synthétique prenne place parmi nos industries nationales : l'élaboration de ses méthodes de fabrication sont, en effet, pour la plupart, l'œuvre de chimistes français. Il est certainement possible, avec un procédé bien étudié et équilibré, de contrebalancer avec succès la concurrence du Japon.

BIBLIOGRAPHIE

Nous indiquerons les principales sources bibliographiques et les plus importants brevets français.

Ouvrages et articles généraux.

CHARABOT, DUPONT, PILLET. — Les huiles essentielles, Paris, 1899.
GILDEMEISTER et HOFFMANN. — Les huiles essentielles, 2e édition, traduction Laloue, 1914.
DICTIONNAIRE DE WURTZ. — Articles camphol, camphre, terpènes.
WALLACH. — Terpene und Kampfer.
SEMMLER. — Die ætherische Oele.
A. DUBOSC et TRABUT. — Le camphre et sa synthèse. La culture industrielle du camphrier. Editions de la *Parfumerie Moderne*, Lyon, 1922.
KLIMONT. — Die technisch-synthetische Campher, Leipzig, 1921.
WITTE. — Die Camphersynthese nach der Patentliteratur, *Chem. Zeit.*, 1921, p. 118.
Le camphre naturel et le camphe synthétique, *Le caoutchouc et la gutta-percha*, 1919, p. 9808.
Lucien MAUGÉ. — La crise du camphre et le camphre synthétique, *La Vie technique et industrielle,* avril 1920.
ULLMANN. — Article Campher, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, t. **3**, p. 253, Berlin, 1916.
FRIEDLAENDER. — Fortschritte der Teerfarbenfabrication (pour les brevets allemands).
Bulletin scientifique et industrielle de la maison Roure-Bertrand; *Bulletin de la maison Schimmel et Cie* (pour les détails et la bibliographie concernant le camphre naturel et la culture du camphrier au Japon).

I. — *Essence de térébenthine. — Pinènes.*

VAVON. — *Comptes rendus*, t. **149**, p. 997, 1909; t. **150**, p. 1127 et 1428, 1910; *Soc. chim.* (4), t. **9**, p. 256, 1911.
DARMOIS. — Recherches sur la polarisation rotatoire, *Thèse*, Paris, 1910.
VÈZES. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **5**, p. 931; 1909. *La Technique moderne*, février et mars 1912.
PARISELLE. — Contribution à l'étude des pinènes, *Ann. de Chimie*, 9e série, t. **19**, p. 119; 1923.
CASTETS. — B. F. 391.855; 1908.
EIBNER et HUE. — L'essence de térébenthine et ses succédanés, *Chemik. Zeit.*, p. 285, 657; 1919.

AUSTERWEIL. — Procédé pour la purification et la déshydratation de l'essence de térébenthine pour la préparation du camphre. D.R.P. n° 211.799.

II. — *Chlorhydrate de pinène. — Préparation et purification.*

CHEMISCHE FABRIK UERDINGEN LIENAU. — Hydrochlorure de pinène épuré et procédé pour le produire, 27 juin 1902; B. F. n° 328.009. — Addition n° 1324 du 19 décembre 1903.

SCHMERBEER et MORANE. — Procédé de purification du monochlorhydrate solide de térébenthine, 15 février 1904; B. F. n° 348.618.

MAGNIER et BRANGIER. — Utilisation de l'essence de térébenthine transformée en un corps solide capable de remplacer le camphre, 15 janvier 1902; B. F. n° 317.804.

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE POUR LA FABRICATION DES MATIÈRES PLASTIQUES. — Appareil méthodique pour la production du chlorhydrate de térébenthine, 12 avril 1904; B. F. n° 349.816.

HESSE. — Chlorhydrate de pinène et chlorhydrate de camphène. *D. ch. G.*, 1906, p. 1127. — KONDAKOW, *J. pr. Chem.*, 1906, p. 420; *Chem. Zeit.*, 1906, p. 487.

MARCUSSON. — Essence de térébenthine et ses succédanés, *Chemik. Zeit.*, 1909, p. 966 et 985; voir aussi p. 1085. Etude sur la transformation de l'essence de térébenthine à partir de la fraction liquide provenant de la chlorhydratation du pinène.

III. — *Préparation du camphène et sa transformation en éthers bornyliques ou isobornyliques.*

CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN SCHERING. — Procédé pour obtenir du camphène exempt de chlore, 4 juin 1902; B. F. n° 321.746. — Procédé pour la production de camphène exempt de chlore, 5 juin 1902; B. F. n° 321.851. — Procédé pour la production de camphène exempt de chlore, 6 juin 1902; B. F., n° 321.864.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN U. SODA FABRIK. — Production du camphène, 18 juillet 1906; B. F., n° 368.170.

FABRIQUE BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES. — Perfectionnemen dans la fabrication de l'isobornéol, 27 août 1906; B. F. n° 369.257. — Addition n° 7217 du 24 janvier 1907.

WEIZMANN et THE CLAYTON ANILINE COMPANY Ltd. — Perfectionnements dans la fabrication du camphène, 4 septembre 1906; B. F. n° 369.449.

SCHUKOFF. — Procédé de préparation des éthers des alcools des terpènes en partant des terpènes, 15 septembre 1906; B. F. n° 369.794.

Dr SCHMITZ. — Procédé de préparation de l'isobornéol extrait du camphène, 17 décembre 1907; B. F. n° 385.341.

FABRIQUES CHIMIQUES BALOISES. — Procédé de préparation des éthers oxaliques de l'isobornéol; B. F. n° 369.257.

ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRICATION. — Procédé de production du camphène, 20 janvier 1908; B. F. n° 396.244.

British and continental camphor company Ltd. — Transformation catalytique du pinène en camphène, 7 mai 1909; B. F. nº 412.668.

Weitz. — Procédé perfectionné pour la production de camphène solide, exempt de chlore, par réaction sur le chlorhydrate de pinène, 6 mai 1911; B. F. nº 429.445.

Alfred Meyer. — Procédé de fabrication des hydrocarbures de la série terpénique, 9 décembre 1912; B. F. nº 451.645.

C. Ruder. — Procédé de préparation d'un mélange de camphène et d'acétate d'isobornyle au moyen de chlorhydrate de pinène ou de mélanges huileux en contenant, 5 février 1913; B. F. nº 453.992.

Skita. — Procédé de production des terpènes; B. F. nº 411.012.

Terpinwerk. — Procédé de production des terpènes; B.F. nº 413.282.

Roques et A. Meyer. — Procédé de préparation du camphène, 1920; B. F. nº 523.902.

IV. — *Préparation des éthers isobornyliques directement à partir du chlorhydrate de pinène.*

A Dubosc et Picquet. — Préparation du camphre par synthèse, 13 avril 1904; B. F. nº 349.852.

A. Béhal, P. Magnier et Tissier. — Procédé de préparation synthétique du camphre, 5 mai 1904; B. F. nº 349.896.

Schering. — Procédé de préparation et d'oxydation des composés organo-magnésiens, 2 novembre 1905; B. F. nº 359.547.

Dubosc. — Procédé de préparation synthétique du camphre, 6 avril 1905; B. F. nº 361.333.

Auguste Béhal. — Procédé pour l'utilisation des résidus liquides provenant de la préparation du chlorhydrate de pinène par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de térébenthine, 8 décembre 1905; B. F. nº 361.978.

Badische anilin u. soda fabrik. — Production d'éthers de bornyle et d'isobornyle, 20 mars 1906; B. F. nº 364.444.

Chemische fabrik von heyden. — Procédé pour la préparation directe des éthers de l'isobornéol au moyen du chlorhydrate ou du bromhydrate de pinène, 1er mai 1906; B. F. nº 365.814. — Addition nº 6354.

Dubosc. — Préparation des éthers formiques de bornéol et d'isobornéol et subséquemment du bornéol et du camphre à l'aide du chlorhydrate de pinène, des formiates et de l'acide formique, 6 octobre 1906; B. F. nº 370.293. — Addition nº 8297. — Fabrication du camphre synthétique par l'action des acétates, stéarates, etc., de sodium, etc., en présence d'acides organiques sur le chlorhydrate de térébenthène, 17 décembre 1906; B. F. nº 382.790. — Procédé de préparation des éthers camphols organiques et leur application à la préparation du celluloïd, 8 janvier 1907; B. F. nº 383.478.

Leemans. — Préparation d'acétates de bornéol, 18 janvier 1908; B. F. nº 386.347.

WEITZ. — Procédé de préparation d'éthers isobornyliques au moyen d'hydrates halogéniques de pinène, 11 juillet 1908; B. F. n° 392.247.

Achille MAYER. — Procédé de préparation du camphre en partant de l'essence de térébenthine, 21 août 1908; B. F. n° 393.504.

SOCIÉTÉ LE CAMPHRE. — Procédé de préparation des éthers de bornyle et d'isobornyle, de terpényle et de feuchyle, par l'action des acides propionique ou butyrique sur les terpènes ou des corps en renfermant, 15 janvier 1909; B. F. n° 408.106.

V. — *Oxydation du bornéol et de l'isobornéol en camphre.*

SCHERING. — Procédé de préparation du camphre en partant de l'isobornéol, 21 mars 1904; B. F. n° 341.513. — Procédé de préparation du camphre en partant des « esters » de l'isobornyl, 8 décembre 1904; B. F. n° 349.398.

BOEHRINGER. — Procédé de préparation du camphre par l'isobornéol, 31 mars 1905; B. F. n° 352.888. — Addition n° 4663 du 1er avril 1905. — Addition n° 6208 du 24 avril 1906.

SCHERING. — Procédé de préparation du camphre en partant de l'isobornéol ou du bornéol, 3 mai 1905; B. F. n° 353.919. — Procédé de préparation du camphre en partant de bornéol et d'isobornéol, 5 avril 1905; B. F. n° 353.065.

SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE A BALE. — Procédé de préparation du camphre, 2 février 1906; B. F n° 362.956.

FABRIQUE BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES. — Procédé pour la préparation du camphre en partant de l'isobornéol, 26 avril 1907; B. F. n° 377.926.

SCHMITZ. — Procédé de préparation du camphre, 18 décembre 1907, B. F. n° 385.352. — Procédé de préparation du camphre en partant du bornéol, de l'isobornéol ou de leurs esters, 8 février 1908; B. F. n° 387.053.

SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE A BALE. — Procédé de transformation de l'isobornéol en camphre par oxydation électrolytique, 8 mai 1907; B. F. n° 387.539.

AUSTERWEIL. — Procédé pour la transformation des bornéols et isobornéols en camphre, 4 juillet 1908; B. F. n° 392.011.

VI. — *Publications diverses.*

VON HEYDEN. — Procédé de préparation de bornéol, d'isobornéol et de camphre, 11 janvier 1904; B. F. n° 339.504.

ZEITSCHEL. — Procédé pour la préparation d'éthers acides des alcools térébéniques cycliques de la formule $C^{10}H^{17}OH$, 1er juillet 1907; B. F. n° 379.430.

LE ROY. — Procédé pour la préparation du camphre artificiel, 17 septembre 1907; B. F. n° 392.182.

DU BOISTESSELIN et VERNY. — Procédé de fabrication du camphre artificiel, 28 novembre 1908; B. F. n° 406.005.

HESSE. — Procédé de préparation d'une combinaison magnésienne du chlorhydrate de pinène; D. R. P. 193.177. — Procédé de préparation du bornéol par oxydation des combinaisons magnésiennes des halohydrates de pinène, D. R. P. 182.943; B. F. n° 359.547. — Préparation d'une combinaison magnésienne du chlorhydrate de pinène; D. R. P. 200915.

WEIZMANN. — Camphre de l'essence de térébenthine, *Chemik. Zeit.*, 1908, p. 941. Description de la méthode de Manchester. Préparation du chlorhydrate de pinène; traitement par l'acide acétique à 90° en présence de chlorure de zinc. Saponification et oxydation en camphre avec un bon rendement.

AUSTERWEIL. — Procédé pour la préparation de bornéol et d'isobornéol ou de leurs éthers à partir du pinène, 1908; B. F. n° 392.159.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 NOVEMBRE 1923.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

M. William BRUNAT, préparateur de chimie générale à la Faculté des Sciences, 47, cours Morand, à Lyon.

M. F. MALENGREAU, professeur de chimie physiologique à la Faculté de Louvain.

M. URIOS Y GRAS, professeur à la Faculté des Sciences d'Oviedo.

M. LEGROUX, directeur général de la Compagnie générale des produits chimiques de Normandie, 56, rue du Faubourg-Saint-Honoré, à Paris.

M. Charles LAUTIER, ingénieur-chimiste, 55, chemin de Vaise, à Lyon.

M. E. GUILLERMET, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, chef des travaux à la Faculté catholique des Sciences de Lyon, 25, rue du Plat, à Lyon.

M. le Dr KRIZENECKY, chef de service à l'Institut zootechnique, 9, Falkensteinerova, à Brno.

M. le Dr St. LANDA, préparateur à l'Ecole polytechnique, actuellement à la Faculté des Sciences de Nancy.

M. le Dr A. VYSKOCIL, professeur d'École réale, Novodvorska, Prague III.

M. Paul WOOG, ingénieur de la Maison Georges Wiesner, 5, rue Nouvelle-Stanislas, à Paris.

M. A. Harold BLATT, bachelor of science, Harvard University, au Collège de France, Paris.

M. Edward VAUDEZANDE, ingénieur, 1, boulevard Montparnasse, à Roubaix (Nord).

Mlle GAULIS, docteur ès sciences, 9, rue Bellot, à Genève.

Est nommé membre auditeur :

M. R. CAVAILLIER, étudiant en chimie, 3, rue Casimir-Delavigne, Paris (6e).

Sont proposés pour être membres de la Société :

M. NEYRON (R. P. Charles), professeur de chimie biologique à la Faculté française de médecine de Beyrouth (Syrie), préseuté par MM. NICLOUX et MESTREZAT.

M. Dimitri IVANOFF, docteur ès sciences de l'Université, 1, rue Grandville, à Nancy, présenté par MM. GUNTZ et VAVON.

M. Carl FAURHOLT, préparateur à l'Institut Royal, vétérinaire et agronomique de Copenhague, présenté par MM. Ch. MOUREU et MATIGNON.

M. Jean GRANDIÈRE, rue Victoire-de-la-Marne, à Chaumont (Haute-Marne), présenté par MM. BÉHAL et SOMMELET.

M. Pierre LEMOINE, ingénieur-chimiste I. C. P, 89, avenue Philippe-Auguste, à Paris, présenté par MM. BILLY et NOMBLOT.

M. SPIRLET, 37, rue Sainte-Catherine, à Bruxelles, présenté par MM. FOURNEAU et MOUREU.

Mlle Jeanne RODIER, professeur, 123, rue Lacroix, à Grentzwald (Moselle).

MM. Pierre PETIT-COLAS et Raymond GEOFFROY, Institut chimique, 1, rue Grandville, à Nancy,

présentés par MM. GUNTZ et COURTOT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude des produits de réduction de quelques acides dérivés du camphre, thèse de doctorat de M. Léon Palfray.

La lavande française, de Charles Mourre (Gauthier-Villars, éditeur).

Manipulations de chimie colloïdale, de W. Ostwald, traduction de M. Edmond Vellinger (Gauthier-Villars, éditeurs).

Le premier numéro de la *Revue Générale des colloïdes*.

Un pli cacheté (n° 361) a été déposé, à la date du 23 novembre, par MM. GAULT et EHRMANN.

M. le Président présente les félicitations de la Société à notre collègue Mme RAMART, récemment nommée chevalier de la Légion d'honneur au titre de la promotion Pasteur.

Titanates alcalins. Oxychlorure de titane.

M. AUGER a étudié la solubilité de l'hydrate titanique dans les lessives de potasse ou de soude. Il a constaté que cette solubilité, très faible dans KOH, et atteignant au plus, dans les meilleures

conditions 1 : 1000 était quasi nulle avec NaOH, et de l'ordre de 1 : 10.000 au maximum. Il ne saurait donc être question d'obtenir des sels cristallisés par voie aqueuse, tels que $TiO^3Na^2,4H^2O$ ou $TiO^3K^2,4H^2O$, que Demoly a prétendu avoir obtenus.

A plus forte raison, on ne saurait compter sur cette solubilité pour séparer le titane du fer comme cela a été annoncé dans un brevet récent.

Les bicarbonates alcalins se sont montrés des solvants plus actifs, et la solution saturée de CO^3KH dissout 7 : 1000 de TiO^2; celle de CO^3NaH en dissout 2,5 : 1000.

Par contre, les carbonates alcalins, solvants presque nuls en solution concentrée : 3 : 10.000 pour CO^3K^2, et 5 : 1.000.000 pour CO^3Na^2, laissent précipiter presque tout le titane à l'ébullition en solution diluée ; CO^3K^2 en garde encore environ 8 : 1.000.000. CO^3Na^2 n'en dissout plus trace.

La solution de Cl^4Ti dans une petite quantité d'eau, évaporée à froid dans le dessiccateur sulfurique, laisse déposer de beaux cristaux transparents d'un oxychlorure qui s'altère lentement à l'air en perdant du ClH. La composition de ce produit est TiO^2, $ClH,3H^2O$ qu'on peut noter : $Cl\text{-}Ti{\equiv}(OH)^3,2H^2O$.

A la suite de la communication de M. Auger, M. G. Carteret prend la parole et expose ce qui suit :

Les divers oxychlorures de titane nous ont créé de fréquentes difficultés dans notre procédé de chloruration des minerais titanifères.

Ce procédé, dont nous terminons la mise au point au laboratoire de la Compagnie française du Titane, a pour principe la chloruration sélective du fer et du titane contenus dans l'ilménite. Les chlorures obtenus sont traités ensuite pour obtenir les oxydes et récupérer le chlore autant que possible.

Le chlorure titanique rectifié peut être traité par dissolution aqueuse ou par oxydation directe, l'oxychlorure formé dans ce dernier cas étant facilement transformé en oxyde.

Nos recherches nous ont donc amené à étudier les solutions aqueuses de chlorure de titane dans le but d'en précipiter industriellement un oxyde facilement filtrable et lavable, sans formation de gel.

Nous avons déterminé les teneurs en TiO^2, HCl et $TiCl^4$ de ces solutions en fonction de la densité.

Ce travail expérimental a été fait par Mme Liebmann, ma collaboratrice, mais ce travail devenant impossible pour les fortes concentrations, j'ai fait faire le calcul des courbes par mon ex-associé.

Les valeur de TiO^2 donnent une parabole dont le sommet coïncide avec un changement d'état de la solution.

On constate, en effet, qu'à partir de 1500 la solution devient visqueuse, dégage des torrents d'HCl, puis vers 1700 se prend en une masse cireuse jaune sale surmontée de liquide noirâtre.

Il paraît se former une chlorhydrine qui se dissout assez bien dans l'eau.

Les solutions très diluées de densité de 1000 à 1025 sont peu stables et laissent très rapidement déposer un oxychlorure.

Mais au delà jusqu'à 1500 les solutions sont stables à la température ordinaire et même jusque vers 75°.

Cette étude nous a conduit à la distillation sous vide des solutions de moyenne concentration; nous avons obtenu, d'une part, un HCl pur à 21° Bé environ, et, d'autre part, une solution limpide devenant sirupeuse jusqu'au gel si l'on pousse l'opération.

On peut ainsi enlever 50 à 55 0/0 de l'HCl contenu et obtenir une solution titanique stable contenant en quelque sorte un chlorhydrate qui est facilement décomposable par élévation de température.

D'autres procédés ont été employés ou préconisés pour la préparation du TiO^2 à partir de l'ilménite.

Ceux qui sont en exploitation sont évidemment plus simples que le nôtre, car ils sont dérivés plus ou moins directement des procédés classiques, mais notre but n'est pas la seule préparation du blanc de titane pour peinture et notre procédé donnera à ses différentes étapes :

Du chlorure titanique pour la Défense nationale;
Du chlorure titaneux pour le blanchiment;
Des oxalates, lactates pour la teinture et la tannerie;
De l'oxyde pur pour l'émaillerie;
Du blanc pour peinture;
Des pigments colorés tels que les verts d'Elsner.

Sans parler du chlorure ferrique dont les transformations sont bien connues.

M. Fourneau présente, au nom de M. Girard, un réfrigérant en verre, ou en pyrex, permettant, sans changement de position, l'ébullition à reflux, la distillation et aussi l'enlèvement de l'eau de liquides qui en contiennent mais qui la dissolvent mal, tels que benzène, chloroforme CCl^4 etc.

SÉANCE DU VENDREDI 14 DÉCEMBRE 1923

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres de la Société :

M. Neyron (R. P. Charles), professeur de chimie biologique à la Faculté française de médecine de Beyrouth (Syrie);
M. Dimitri Ivanoff, docteur ès sciences de l'Université, 1, rue Grandville, à Nancy ;
M. Carl Faurholt, préparateur à l'Institut royal, vétérinaire et agronomique de Copenhague;

M. Jean GRANDIÈRE, rue Victoire-de-la-Marne, à Chaumont (Haute-Marne);
M. Pierre LEMOINE, ingénieur-chimiste I. C. P, 89, avenue Philippe-Auguste, à Paris ;
M. SPIRLET, 37, rue Sainte-Catherine, à Bruxelles.
Mlle Jeanne RODIER, professeur, 123, rue Lacroix, à Grentzwald (Moselle) ;
MM. Pierre PETIT-COLAS et Raymond GEOFFROY, Institut chimique, 1, rue Grandville, à Nancy.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. Russell L. JENKINS, M. S. Ph. D., de l'Université d'Illinois, Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon ;
Fernand CHAMBRET, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 9, rue de la Victoire, à Lyon ;
Henri PERRICHON, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 241, rue Duguesclin, à Lyon ;
Jean SAVARD, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 78, boulevard des Belges, à Lyon ;
Louis LEERS, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 87, rue Sébastien-Gryphe, à Lyon ;
Maurice FLUCHAIRE, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 11, rue Pêcherie, à Tarare (Rhône) ;

présentés par MM. GRIGNARD et LOCQUIN.

M. Georges FLUSIN, professeur à la Faculté des Sciences, 35, rue de Turenne, à Grenoble, présenté par MM. COPAUX et Ch. MOUREU.
M. Léon PIAUX, agrégé de l'Université, 41, rue Tahère, à Saint-Cloud (Seine-et-Oise), présenté par MM. L. J. SIMON et HASENPATZ.
Mlle RIPAN, chef des travaux à l'Institut de chimie analytique de l'Université de Cluj (Roumanie), présentée par MM. P. THOMAS et SPACU.

Est proposé pour être membre auditeur :

M. Jean Xénophon CONTIADÈS, étudiant, licencié ès sciences, 12, rue des Ecoles, à Paris, présenté par MM. BERG et PADOVA.

Un pli cacheté (n° 362) a été déposé par M. Maurice DOLL, à la date du 24 novembre 1923.

Action de températures élevées sur quelques substances réfractaires.

En utilisant des fours électriques à résistance en charbon, fours électriques qui permettent de travailler dans le vide ou sous pression, à température constante, jusqu'à 2000-2200°, M. MATIGNON a étudié comment se comportent certaines substances réfractaires aux températures élevées.

L'aluminate de soude $Al^2O^3Na^2O$ reste solide jusqu'à 1650°, sa température de fusion ; les aluminates polysodiques du type $Al^2O^3Na^2O.nNa^2O$ se dissocient au-dessous de cette température en vapeur de Na^2O et aluminate monosodique solide. Ce corps qui

stabilise en quelque sorte la soude aux hautes températures, permet de prolonger l'étude des propriétés chimiques de cette dernière à ces températures.

Le zircon ZrO^2SiO^2, sous la forme de beaux cristaux quadratiques bien formés, commence à se dissocier vers 1800° en émettant des vapeurs de silice ; cette dissociation est bien nette à 1900° et fournit entre 2100 et 2200° une volatilisation assez rapide de la silice, il reste de la zircone infusible jusqu'à 2600° : $ZrO^2SiO^2_{sol.} = ZrO^2_{sol.} + SiO^2_{vap.}$

Il y a là le principe d'une méthode qui permettra sans doute d'obtenir économiquement la zircone à partir du zircon.

La zirkite, produit commercial constitué par une zircone impure d'origine américaine (5 à 6 0/0 de silice et un peu d'oxyde de fer) ne fond pas encore à 1950°.

L'azoture d'aluminium constitue un excellent réfractaire ; il ne se dissocie en ses éléments qu'au delà de 2200°, la décomposition se produit alors assez brutalement avec dégagement abondant d'azote.

Sur les complexes cyanés du nickel.

MM. André Job et André Samuel décrivent les méthodes qu'ils ont mises en œuvre pour la préparation et l'étude de nouveaux complexes cyanés du nickel. Leur point de départ est le nickel-1-tricyanure rouge.

La formule en a été donnée par Bellucci et Corelli ; on la démontre de façon rigoureuse en reprenant la détermination précise du pouvoir réducteur (sur un oxydant très doux tel que le carbonate céricopotassique) et en fixant l'indice de coordination par la mesure du KCN libéré au cours de la préparation. Les propriétés de ce nickel-1-tricyanure sont ensuite décrites. On lui donne une stabilité très grande vis-à-vis de l'eau en le privant rigoureusement de KCN.

Il fixe CO et donne un nickel-1-carbonyltricyanure d'indice 4 qui est incolore. Il fixe de même l'acétylène.

En présence d'un excès de KCN, il décompose l'eau rapidement et passe à l'état de nickel-2-tétracyanure. Il est aussi transformé très rapidement par l'oxygène de l'air.

Le nickel-2-tétracyanure est jaune en liqueur étendue, mais si on l'additionne de KCN, il prend une coloration rouge. MM. Job et Samuel l'interprètent par la formation d'un nouveau complexe de valence 2 et d'indice 6, $NiCN^6K^4$.

Cette formule peut être démontrée de façon rigoureuse par une étude spectrophotométrique. En effet le complexe rouge se dissocie quand on dilue la solution. La loi des concentrations actives indique précisément la formule de la courbe de dissociation. Et la mesure optique de l'absorption par le complexe rouge la vérifie très exactement.

Enfin le nickel-1-tricyanure peut donner naissance à un complexe violet de nickel trivalent. Il suffit de l'oxyder par le gaz NO, ou par l'oxygène en présence d'hydroxylamine.

Le nickel-2-tétracyanure peut lui-même s'oxyder si on l'agite dans l'oxygène en présence de cyanure de nickel, d'hydroxylamine et de

potasse. Les auteurs expliquent le mécanisme de cette oxydation par le pouvoir réducteur de l'hydroxylamine qui donnerait transitoirement un complexe de nickel monovalent. Celui-ci en s'oxydant, donne naturellement un peroxyde du nickel trivalent qui se trouverait stabilisé par l'hydroxylamine elle-même. La formule provisoirement adoptée est $[Ni(CN)^3(OH)^2.NH^2OH]K^2$. L'action des acides fait apparaître un nouveau complexe de couleur bleue.

Sur les acides, les alcools et les carbures de la cire d'abeilles.

MM. Gascard et Damoy ont extrait de la cire d'abeilles quatre acides gras saturés monobasiques à nombre impair d'atomes de carbone, se suivant en une série régulière, ainsi que les quatre alcools et les quatre carbures saturés, correspondant à ces acides.

Pour cela, ils ont appliqué, aux produits de la saponification de la cire d'abeilles, la méthode des cristallisations fractionnées à température déterminée, avec filtration à cette même température sans évaporation du dissolvant, méthode déjà employée par M. Gascard dans un travail précédent (1).

La cire est saponifiée par une solution de potasse dans un mélange d'alcool et de benzène à l'ébullition (2). L'eau, ajoutée, sépare le benzène qui surnage, entraînant la majeure partie des alcools et des carbures, tandis que l'alcool faible retient les sels de potassium. Ceux-ci transformés en sels de calcium, sont épuisés longuement par l'alcool bouillant, puis décomposés par HCl.

De la solution benzénique fortement étendue, les alcools se séparent par refroidissement. Les carbures sont précipités du benzène, filtré à froid, par des additions successives d'alcool éthylique.

La méthode des cristallisations fractionnées appliquée à ces groupes d'acides d'alcools et de carbures, permet de les isoler les uns des autres à l'état pur.

Comme dissolvant, l'alcool éthylique, en faisant varier son degré et la température de filtration est utilisé pour les acides et les carbures ; avec les alcools libres le benzène est préférable, l'acétone convient mieux s'ils ont été transformés en éthers acétiques.

Les poids moléculaires de ces corps ont été établis : pour les acides par le titrage acidimétrique et le dosage de Ag dans les sels d'argent ; pour les alcools, par le dosage de I dans les éthers iodhydriques, l'indice de saponification des éthers acétiques et la transformation en acides ; pour les carbures, par comparaison des points de fusion avec ceux des carbures connus ou préparés au moyen des iodures alcooliques.

La combustion et la cryoscopie donnent en effet pour ces corps à poids moléculaires élevés, des résultats insuffisants ; les différences entre les nombres obtenus, avec deux homologues voisins, étant inférieures aux erreurs d'expérience.

(1) *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, 1920 et *Ann. Chim.*, 1920, p. 357.

(2) A. Leys, *Journ. Pharm. Chim.*, 1912, t, 5 p. 577.

Les acides ainsi isolés sont :

Acide mélissique	$C^{31}H^{62}O^2$..........	P. F. = 96°
— montanique	$C^{29}H^{58}O^2$........	86,8
— cérotique	$C^{27}H^{54}O^2$...........	82,5
— néocérotique	$C^{25}H^{50}O^2$.......	77,8

Toutes les fractions ayant des points de fusion intermédiaires ont pu être dédoublées, il n'existe donc pas d'autre acide dans la partie traitée.

L'acide *mélissique* était déjà connu. L'acide $C^{29}H^{58}O^2$ n'avait pas été rencontré dans la cire d'abeilles, le nom de *montanique* a été donné par MM. Tropsh et Kreutzer (1) à un acide de même formule et de même point de fusion, retiré de la cire de lignite.

Le nom de *cérotique* donné, pour la première fois par Brodie, à un acide en C^{27} isolé, en même temps, de la cire de Chine et de la cire d'abeilles, a été attribué depuis aux acides C^{26} et C^{25}; MM. Gascard et Damoy ayant montré que l'acide, retiré par eux de la cire d'abeilles, est identique à celui de la cire de Chine, dont la formule est bien $C^{27}H^{54}O^2$, comme le pensait Brodie, ont conservé le nom de *cérotique* pour cet acide en C^{27}. Ils proposent le nom de *néocérotique* pour l'acide en C^{25} étudié par M. Marie qui l'a confondu avec l'acide de Brodie.

La conséquence de cette manière de voir est donc de faire abandonner le nom de *carbocérique*, qui a été proposé par MM. Tropsch et Kreutzer pour l'acide en C^{27} isolé de la cire de lignite. Ces auteurs admettaient en effet, avec Lewkowitsch et Henriques, que l'acide cérotique répond à la formule $C^{26}H^{52}O^2$.

Un tel acide n'existe pas dans la cire d'abeilles, mais il est facile de l'obtenir en partant de l'acide cérotique vrai en C^{17}. MM. Gascard et Damoy l'ont préparé par la méthode de Simonini, ils proposent pour cet acide, qui fond à 83°, le nom de *pseudocérotique*.

Les alcools correspondants ont reçu des noms qui dérivent de ceux des alcools :

Alcool myricique	$C^{31}H^{64}O$...........	P. F. = 87°
— montanylique	$C^{29}H^{60}O$........	84
— cérylique	$C^{27}H^{56}O$............	80
— néocérylique	$C^{25}H^{52}O$........	75,5

Les alcools *myricique* et *cérylique* étaient déjà connus mais leur formule était discutée.

Enfin les carbures sont :

L'hentriacontane	$C^{31}H^{64}$.........	P. F. = 68°,4–69°
Le nonacosane	$C^{29}H^{60}$............	63°,5
L'heptacosane	$C^{27}H^{56}$...........	59°,2–59°,5
Le pentacosane	$C^{25}H^{52}$...........	54°–54°,5

(1) *Bull.* (4), t. 32, p. 1031 et 2140.

Le premier et le troisième ont déjà été isolés de la cire d'abeilles par Schwalb (1).

Tous ces corps, acides, alcools, carbures, lorsqu'ils sont purs, cristallisent en lamelles microscopiques hexagonales ou losangiques. Quand ils se présentent en aiguilles, ils sont impurs. Ce fait avait été signalé, par M. Gascard, pour un certain nombre de termes élevés de la série grasse saturée.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 15 NOVEMBRE 1923.

Présidence de M. Pascal, *président.*

Dans une intéressante causerie, M. l'abbé Liévin expose ses recherches sur la vitesse avec laquelle se forment les iodates dans les solutions alcalines d'iode.

Cette vitesse, dans le cas d'un excès de soude ou de potasse, diminue quand la proportion d'alcali augmente, mais elle croît dans le même sens que la teneur en iodure. Ces deux résultats sont contraires aux prévisions, puisque l'iodure devrait retarder une réaction où il prend naissance et la soude devrait accélérer un phénomène qui la consomme. D'ailleurs, la formation d'iodate suit l'allure des réactions bimoléculaires.

Dans le cas du carbonate de soude, au contraire, la vitesse croît avec la concentration en alcali, et l'iodure devient catalyseur négatif. La réaction n'obéit nullement aux lois ordinaires de la cinétique chimique, car sa vitesse augmente quand toutes les concentrations diminuent. Enfin, le coefficient de température est très élevé; l'intervalle de duplication qui avec la soude était de 10°, n'est que de 2° pour les températures ordinaires.

Un échange d'idées suivit cette causerie; M. Pascal a souligné le fait que dans les systèmes condensés il ne faut pas s'étonner de trouver des exceptions aux lois générales de la chimie, particulièrement en ce qui concerne les équilibres.

Electrolyse des acides oxalique, malonique et succinique purs en dissolutions étendues, par E. Doumer. — Ces trois acides ont, au point de vue de l'électrolyse et en dissolutions très étendues, les caractères communs suivants :

1° Ils donnent à l'anode un abondant dégagement gazeux composé uniquement d'oxygène et d'oxyde de carbone. Ils ne donnent pas d'acide carbonique ni d'éthylène;

2° La plupart des ions acides régénèrent des molécules d'acide

(1) Pour les détails, voir la thèse de M. Damoy, à la Faculté de pharmacie et le *Journ. Pharm. Chim.*

correspondant; quelques-uns sont, ou bien détruits (pour l'acide oxalique), ou bien transformés en acide équivalent (en acide oxalique pour les ions maloniques, en acide malonique pour les ions succiniques).

Le dégagement d'oxygène se produit même si l'on emploie une anode-argent capable de fixer l'ion acide dès sa libération et par conséquent de soustraire à son action l'eau de la dissolution.

M. Doumer estime que ces faits ne peuvent s'expliquer que si l'on admet que l'eau de la dissolution est ionisée dans une forte proportion. D'après le volume de l'oxygène réellement dégagé, les ions provenant de l'eau constitueraient environ les 43 0/0 de la totalité des ions qui se trouvent dans la liqueur.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 NOVEMBRE 1923

Présidence de M. SEYEWETZ, *président.*

MM. MEUNIER et LATREILLE présentent un compte rendu de leurs travaux sur le chlorage de la laine desséchée à l'absolu par le chlore gazeux sec.

Il résulte de leur travail que :

1° Contrairement aux opinions admises, le chlore sec se fixe sur la laine sèche et cette fixation n'entraîne pas d'altération sensible de la fibre ;

2° La fixation du chlore sur la laine en présence d'eau est accompagnée d'une oxydation de la fibre qui se traduit par une altération très nette si elle est trop accentuée ;

3° L'action du chlore sec sur la laine sèche, relativement lente (demande plusieurs heures pour se manifester, contrairement au chlorage en solution de chlorure de chaux qui est très rapide), conduit à un résultat technique parfaitement caractérisé, aussi bien au point de vue feutrage et modification des propriétés hydrophiles qu'au point de vue tinctorial ;

4° L'action du chlore sec sur la laine donne naissance, par substitution, à la formation de chloramines et d'une quantité correspondante d'acide chlorhydrique retenue par la fibre. Il est possible qu'en même temps les noyaux aromatiques (par exemple tyrosine) soient chlorés par substitution ;

5° Pendant l'action du chlore sec sur la laine sèche, tout le chlore qui entre en réaction intervient exclusivement pour l'obtention de l'effet technique cherché.

M. MEUNIER présente une observation sur la méthode de préparation des carbures acétyléniques vrais, décrite dernièrement par M. BOURGUEL (*C. R.*, 1923, t. **176**, p. 751 et t. **177**, p. 688) et con-

sistant à traiter les dérivés halogénés des carbures complets ou éthyléniques par l'amidure de sodium.

Il rappelle qu'il avait indiqué cette réaction en 1907, en collaboration avec M. Desparmet (*Bull. Soc. chim.*, 1907, p. 343). Ils avaient signalé, dès cette époque, que « chaque molécule d'amidure enlève une molécule d'hydracide, comme le ferait la potasse alcoolique » et avaient montré que l'action de l'amidure sur le bibromure d'éthylène donnait de l'acétylène.

M. Seyewetz fait une communication sur la fixation des matières colorantes sur les images argentiques, dans laquelle il a étudié et comparé les diverses méthodes permettant de transformer l'argent d'un cliché en un composé insoluble pouvant jouer le rôle de mordant vis-à-vis des matières colorantes. A cet effet il a classé comme suit, les composés d'argent insolubles pouvant être utilisés dans ce but :

Halogénures simples et complexes;
Ferrocyanures simples et complexes;
Composés renfermant du chrome et de l'argent;
Sulfocyanure d'argent et de cuivre;
Produits de l'action de la quinone et d'un bromure alcalin.

Les deux mordants qui lui ont donné les meilleurs résultats sont le *sulfocyanure double d'argent et de cuivre* et le ferrocyanure double de ces mêmes métaux pour lesquels il indique le meilleur mode d'emploi.

Il a déterminé, en outre, méthodiquement, les classes de couleurs dans lesquelles se trouvent les colorants susceptibles de se fixer sur ces mordants, cherchant à établir la relation qui peut exister entre cette propriété et la constitution des colorants.

L'étude méthodique des diverses classes de couleurs susceptibles de teindre ces mordants montre que les colorants basiques possèdent seuls la propriété de s'y fixer d'une façon intense à la température ordinaire sans colorer les parties transparentes de la gélatine d'une façon permanente. Parmi les colorants il n'y en a qu'un nombre assez restreint qui peuvent être utilisés pratiquement. Ces colorants appartiennent aux classes suivantes ; azoïques basiques, dérivés du di- et du triphénylméthane, thiazines, eurhodines, safranines, dérivés thiobenzényliques, dérivés de l'acridine et de la phénylacridine.

On ne trouve pas une relation nette entre la constitution de ces colorants et leur propriété de se fixer sur les mordants. Toutefois on peut remarquer que la majorité des colorants qui se fixent renferment un résidu de diphénylamine dont les deux noyaux sont soudés en ortho par CH ou NH.

L'auteur signale les applications éventuelles de ces procédés de teinture, soit pour la teinture des images positives destinées à la projection fixe ou à leur examen par transparence, soit pour la cinématographie, soit enfin pour la trichromie.

Il envisage en dernier lieu les diverses hypothèses qui lui paraissent pouvoir expliquer la théorie de la teinture des images argentiques.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU SAMEDI 1er DÉCEMBRE 1923

Présidence de M. GUNTZ, *président.*

MM. BOURION et ROUYER étudient expérimentalement la détermination de l'élévation des sels simples dans la recherche des sels doubles par ébullioscopie et justifient l'emploi de la méthode des mélanges utilisée par MM. Urbain et Cornec, en cryoscopie.

De ce point de vue, le couple CdI^2-KI offre un maximum net pour 66,66 0/0 KI caractérisant la combinaison CdI^2,2KI ; les couples $CdCl^2$-MCl (M = K, Am, Na), un maximum pour 62-63 0/0 MCl caractérisant le sel dont le $2CdCl^2 3MCl$, ou mieux un mélange des sels $CdCl^2$,MCl et $CdCl^2$,2MCl avec prédominance du sel $CdCl^2$, 2MCl.

Continuant l'étude de l'association moléculaire en solution aqueuse par voie ébullioscopique (Bourion et Rouyer, *C. R.*, t. **177**, p. 54, 1923), M. ROUYER étudie les solutions d'hydroquinone. Aux faibles concentrations (inférieures à 1.25M) le degré d'association est 2 et la constante d'équilibre égale à 2,2 (moyenne). Pour les hautes concentrations il semblerait que l'association fut triple (constante = 4,99). L'étude des autres polyphénols permettra de préciser ce point.

Donnons à titre d'indication, quelques chiffres expérimentaux :

Conc.......	0,250	0,500	0,750	1,00	1,25	1,5
K_2..........	1,88	2,47	2,41	2,21	2,12	1,39
K_3..........	0,305	2,32	3,17	1,21	5,06	4,10
Conc.......	1,75	2,00	2,5	3,00	3,25	»
K_2..........	1,20	1,20	0,861	0,627	0,556	»
K_3..........	4,23	4,91	4,82	4,72	4,57	»

M. VAVON expose les recherches qu'il poursuit sur le rôle de l'empêchement stérique dans l'hydrogénation catalytique en présence de noir de platine. Pour comparer la vitesse d'hydrogénation des corps étudiés, la mesure directe ne saurait convenir.

En effet le grain de platine, pendant l'agitation, se déplace en entraînant une pellicule de liquide. A travers cette pellicule doivent diffuser l'hydrogène et le corps à hydrogéner qui se rendent au platine (1re phase de la réaction) et en sens inverse, le produit d'hydrogénation qui s'éloigne du platine (3e phase).

La 1re ou la 3e phase peut être assez lente pour imposer sa vitesse propre à tout le phénomène — dans ce cas on mesure une vitesse de diffusion (cas des hydrogénations à vitesse constante; la vitesse mesurée étant celle de dissolution et diffusion de l'hydrogène). Entre ces 2 phases de la réaction se place l'hydrogénation proprement dite dont il faudrait connaître la vitesse propre. — Comme on

ne peut faire une mesure directe on procède de la façon suivante : on mélange les 2 corps à comparer molécule à molécule, fixe une seule molécule d'hydrogène et détermine le partage — le corps qui a fixé le plus d'hydrogène étant le plus facile à hydrogéner.

Pour la commodité de l'analyse, on compare en réalité ces 2 corps à un même 3° convenablement choisi.

L'empêchement stérique peut jouer de la façon suivante : l'hydrogène adsorbé est rendu actif par suite de la déformation de la molécule et agit par le choc du corps à hydrogéner. Pour que le choc soit efficace, il faut que le corps se présente à l'hydrogène par sa double liaison ; si celle-ci est entourée de radicaux qui la protègent la proportion de chocs efficaces se trouve diminuée.

M. Husson a appliqué la méthode précédente aux acides cinnamique, α- et β-méthyl et α.β-diméthylcinnamiques, ainsi qu'à leurs éthers méthylique et éthylique qu'il a comparés à l'α-pinène.

M. Kleiner a étudié de même les carbures isomères suivants : heptène-3, éthyl-3-pentène-2, diméthyl-2.4-pentène-2 et diméthyl-2.3-pentène-2 qu'il a comparés soit à l'α-pinène, soit à l'acide undécylénique.

Les résultats obtenus montrent que lorsque le nombre de radicaux croît au voisinage de la double liaison, la difficulté d'hydrogénation augmente d'une façon sensible dans le cas des acides et éthers cinnamiques et moins dans le cas des carbures éthyléniques.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Chaleur de formation du silicate de sodium; par Camille MATIGNON.

(28.11.1923.)

Au cours d'études faites sur les verres pendant la guerre, j'ai été conduit à déterminer une valeur thermique qui m'était nécessaire, la chaleur de formation du silicate de sodium :

$$SiO^2.Na^2O$$

Ce sel est préparé par l'action de la silice pure sur le carbonate de sodium à température convenable. Le mélange équimoléculaire des deux corps, placé dans un creuset de platine, est chauffé dans un petit four Méker alimenté avec de l'air soufflé.

La variation de poids et l'analyse du produit montrent qu'il est suffisamment pur :

	Trouvé	Calculé
SiO^2	48.69	49.18

Le produit est décomposé au sein du calorimètre par une solution

chlorhydrique étendue en excès de manière à réaliser la réaction suivante :

$$SiO^2Na^2O_{sol.} + 2HCl_{diss.} = SiO^2Aq_{préc.} + 2NaCl + H^2O$$

En opérant avec 2gr,5 de sel dissous dans 500 cc. d'une solution chlorhydrique demi-normale, la décomposition est immédiate, mais la silice précipitée éprouve des transformations successives, avec production de chaleur, qui se continuent pendant près d'un quart d'heure. Ce n'est qu'au bout de ce temps que la réaction est pratiquement terminée et que la silice atteint un état définitif, ou tout au moins un état qui n'est plus modifiable qu'avec une extrême lenteur.

Trois expériences ont donné successivement 32cal6, 32cal7 et 33cal2, soit une moyenne de 32cal8.

La silice précipitée dans une des expériences précédentes, recueillie et dosée a été trouvée égale à 1gr,1594 au lieu de 1gr,19 correspondant à 2gr,42 de sel dissous.

De la réaction :

$$SiO^2Na^2O_{sol.} + 2HCl_{diss.} = SiO^2Aq_{préc.} + 2NaCl_{diss.} + H^2O + 32^{Cal},8$$

on déduit :

$$SiO^2Aq_{préc.} + Na^2O = SiO^2Na^2O + 51^{Cal},1$$

et

$$CO^3Na^2 + SiO^2Aq = SiO^3Na^2 + CO^2 - 24^{Cal},7$$

La chaleur de formation du silicate de soude à partir de la base anhydre Na^2O et de la silice précipitée SiO^2Aq est donc de 51cal10.

On a déjà déterminé cette chaleur de formation et fourni deux nombres très discordants, ce qui m'avait engagé à reprendre la mesure de cette valeur.

Mulert a donné 69cal7 et Tchernobaeff 45cal2. Le premier a effectué l'attaque du sel par une solution fluorhydrique et le second a opéré dans la bombe calorimétrique en introduisant dans une combustion vive les éléments générateurs du silicate, soient le carbonate de soude et la silice. La dernière méthode manque de sensibilité ; quant à la première, elle fournit un nombre certainement trop grand. Les fonctions acides de la silice sont inférieures aux fonctions acides de l'acide carbonique et comme conséquence la chaleur de formation des silicates à partir des anhydrides générateurs doit être inférieure à celle des carbonates correspondants, comme cela se vérifie pour les quelques silicates déjà étudiés :

	Cal		Cal
SiO^3Ca	33,1	CO^3Ca	44,7
SiO^3Fe	9,3	CO^3Fe	23,5

La décomposition des silicates par l'acide carbonique vient d'ailleurs confirmer le sens de ces écarts (1).

La valeur de Mulert 69cal7 est égale à celle du carbonate 70cal, elle semble donc *a priori* devoir être éliminée.

(1) C. Matignon et G. Marchal, *C. R.*, 1920, t. 170, p. 1184.

On voit, d'autre part, que le nombre obtenu par moi se rapproche des 45cal2 mesurés par Tchernobaeff.

Il est à remarquer cependant que ces deux valeurs ne sont pas comparables, car en les regardant toutes deux comme exactes, on arriverait à la conclusion suivante :

$$SiO^2_{sol.} + Aq = SiO^2Aq_{préc.} - 5^{Cal},9$$

qui paraît peu probable.

La déshydratation des oxydes est un phénomène endothermique, elle ne pourrait conduire à une réaction exothermique que si l'absorption de chaleur causée par le départ de l'eau était compensée et au delà par une chaleur de polymérisation de l'oxyde, polymérisation exothermique produite sous l'influence de la température.

Il est bien certain que la silice précipitée a une toute autre constitution que la silice calcinée, et que le retour de la dernière à la première est impossible par la seule action de la vapeur d'eau, cette particularité pourrait être en faveur d'une réaction endothermique, néanmoins en se fondant sur les analogies et l'état actuel de nos connaissances thermochimiques, il me semble difficile d'admettre comme exacte l'équation thermique précédente.

En résumé, la chaleur de formation du silicate de soude à partir de l'anhydride basique et de la silice précipitée doit être voisine de 51cal1, cela entraîne pour la chaleur de formation à partir des éléments le nombre 331cal4.

$$Si_{crist.} + O^3 + 2Na = SiO^3Na^2 + 331^{Cal},4$$

N° 2. — Le point isoélectrique de l'acide m-amidobenzoïque. Son équilibre avec l'eau, l'acide acétique et l'acétate de soude, par Jean BARBAUDY.

(23.11.1923).

Introduction.

Michaelis (1) a montré que la solubilité de l'acide *m*-amidobenzoïque passe par un minimum quand la concentration des ions hydrogène de la solution est égale à :

$$h = \sqrt{k_w \cdot \frac{k_a}{k_b}} \qquad (1)$$

où k_w, k_a et k_b sont respectivement le produit des ions de l'eau, les constantes de dissociation acide et basique de l'acide *m*-amidobenzoïque. Comme on le sait, cette concentration h particulière s'appelle le point isoélectrique de l'acide, parce que celui-ci forme alors autant d'anions que de cathions et se porte en quantités égales à l'électrode positive comme à la négative. Par sa méthode de l'*optimum de précipitation*, Michaelis a déterminé le point

(1) L. Michaelis et H. Davidsohn, *Biochem. Zeit.*, 1910, t. 30, p. 143.

isoélectrique de l'acide *m*-amidobenzoïque. Il a trouvé la concentration $p_H = 4,19$ évaluée en unités Sörenseu, eu accord satisfaisaut avec la valeur théorique 4,06. Cependant, comme la température (ambiante) de ses mesures n'était pas définie exactement, comme la solubilité de l'acide n'était pas déterminée, mais sa variation grossièrement appréciée d'après l'intensité du trouble, j'ai pensé qu'il pouvait y avoir intérêt à reprendre ces expériences par une méthode purement statique et des mesures quantitatives.

Équilibre m-$C^6H^4(NH^2)(CO^2H)$-CH^3CO^2H-H^2O.

L'isotherme de 25°,0 de ce système a été complètement déterminée. Voici les constantes caractéristiques des réactifs employés :

Eau de conductibilité.....	P_H = 6	
Ac. acétique.............	P. F. = 16°,7	P. E.$_{760}$ = 118°
Ac. *m*-amidobenzoïque...	P. F. = 174°,5	(Kahlbaum)

Les équilibres établis dans un thermostat chauffé électriquement étaient atteints au bout de huit jours d'agitation. La température constante était définie à 0,05° près, mon thermomètre avait été comparé avec un étalon de Baudin divisé en 1/20 de degré et lisible au 1/100. Les complexes ne furent jamais chauffés au-dessus de 25° pour éviter de modifier l'équilibre interne de l'acide *m*-amidobenzoïque solide (1). Le tableau I donne les pourcentages en poids des deux acides dans la solution. Ces concentrations (2) étaient déterminées par analyse ou par synthèse. Les complexes très dilués ou très concentrés en acide acétique étaient préparés eu tubes scellés; les autres tubes étaient simplement bouchés avec un bon bouchon de caoutchouc. La colonne p_H donne la concentration des ions H· des solutions saturées, mesurée par électrométrie à la température de 25°±1° et évaluée en unités Sörensen. J'ai utilisé une électrode à hydrogène de Sörensen et une électrode normale au calomel (KCl-*n*). Cette dernière a été plusieurs fois étalonnée avec le tampon de Michaelis (3). (A. acétique *n*+ acétate de soude *n*), dont le p_H a été pris égal à 4,616, ce qui n'est autre chose

(1) Quoique MASTER et SHRINER, (*Journ. Am. Ch. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 751-753) aient montré que cet acide n'est ni entraînable à la vapeur, ni décomposable par l'eau bouillante en aniline et CO^2 — contrairement à ce qui se passe pour les isomères ortho et para — j'ai cru remarquer des écarts de solubilité pour l'acide des tubes préparés à froid et à chaud (60°). Mon échantillon d'acide conservé depuis plus de 10 ans au laboratoire n'avait que des traces de coloration rose. Les solutions sont toujours légèrement teintées. Dans l'acide acétique concentré elles sont rougeâtres ; la coloration s'accentue à l'air et à la lumière.

(2) Au point de vue stœchiométrique, il eût été préférable d'évaluer les concentrations en volume. Mais cela n'a pas grande importance pour les vérifications que nous pouvions faire. Il est d'ailleurs facile d'effectuer le changement de coordonnées puisque nous donnons la densité des solutions.

(3) MICHAELIS et KRÜGER, *Biochem. Zeit.*, 1921, t. **119**, p. 307.

que la constante réduite de p_K' de l'acide acétique en solution normale en acétate. Le potentiel de diffusion était éliminé au moyen d'une solution saturée de KCl. Mon potentiomètre permettait de lire le 1/2 millivolt et d'apprécier le 1/10 de millivolt, ce qui donne le 1/100 d'unité Sörensen.

La viscosité des solutions d'ampholytes présentant un minimum au voisinage du point isoélectrique, j'ai déterminé aussi cette constante η_{25} en unités absolues. La colonne d_4^{25} donne les densités des solutions.

J'ai vérifié par analyse ou par le P. F. que la phase solide en équilibre avec ces solutions est bien l'acide *m*-amidobenzoïque pur.

TABLEAU I.

N°	A. acétique 0/0	Am. Amido 0/0	p^{H}_{25}	$\eta_{25}\,10^{-3}$	d_4^{25}
	gr	gr			
1	0,000	0,764	$3,90_9$	»	»
2	0,000	0,766	»	9,57	1,0008
3	0,006	0,758	$3,90_5$	»	»
4	$0,059_8$	0,786	$3,87_5$	9,52	1,0072
5	0,597	0,838	$3,64_7$	10,04	1,0082
6	6,014	1,290	$3,21_3$	11,55	1,0150
7	14,02	2,66	$2,89_3$	12,82	1,0300
8	26,84	5,03	»	16,88	1,0507
9	46,86	7,45	»	26,00	1,0806
10	90,77	9,23	»	»	»

La moyenne des expériences 1 et 2 donne 0,765 0/0 comme solubilité de l'acide *m*-amidobenzoïque dans l'eau pure. Cette valeur s'accorde bien avec celle qu'on peut interpoler des mesures de de Coninck (1). Cet auteur donne, en effet, 0gr,77 d'acide dans 100 cc. d'eau, d'où l'on tire le pourcentage 0gr,764 0/0 de solution, qui coïncide avec notre première détermination.

Pour calculer le point isoélectrique à l'aide de la formule I nous admettrons à 25° les constantes suivantes :

$$k_w = 1,27.10^{-14}, \qquad k_a = 1,60.10^{-5}, \qquad k_b = 1,20.10^{-11}$$

D'où :

$$I = \sqrt{1,27 \times \frac{1,60}{1,20} . 10^{-8}} = 1,30.10^{-4}$$

Le p_H du point isoélectrique est donc :

$$p_H = 3,886 \qquad (II)$$

(1) *C. R.*, 1893, t. **116**, p. 758.

Cette valeur est inférieure au p_H de la solution saturée de l'acide dans l'eau pure (exp. n° 1), mais ce résultat était à prévoir. Sörensen (1) a montré que l'acidité réelle de la solution aqueuse d'un ampholyte ($k_a > k_b$) était toujours comprise entre la neutralité vraie et l'acidité isoélectrique, tendant vers cette dernière quand la concentration de l'acide devient infinie. Nous pouvons calculer l'acidité vraie de la solution 1 à l'aide de la formule de Sörensen :

$$H^{\cdot 4} + H^{\cdot 3}\left(\frac{k_w}{k_b} + A\right) + H^{\cdot 2}\frac{k_w}{k_b}(k_i - k_b) - H^{\cdot}\frac{k_w}{k_b}(k_a A + k_w) - \frac{k_w}{k_b} \cdot k_a \cdot k_w = 0 \qquad \text{(III)}$$

dans laquelle A est la normalité de la solution d'acide, ici on a $A = 5{,}58 . 10^{-2}$. En remplaçant A, k_a, k_b, k_w par leurs valeurs et posant $H^{\cdot} = x . 10^{-4}$, la formule III devient :

$$x^4 . 10^{-16} + x^3 . 10^{-12}(5{,}58 . 10^{-2} + 1{,}06 . 10^{-3}) + x^2 . 10^{-8} . 1{,}06 . 10^{-3}(1{,}6 . 10^{-5} - 1{,}20 . 10^{-11}) - x . 10^{-4} . 1{,}06 . 10^{-3}(8{,}94 . 10^{-7} + 1{,}27 . 10^{-14}) - 2{,}16 . 10^{-22} = 0$$

D'où en supprimant le facteur commun 10^{-14} et en simplifiant :

$$x^4 . 10^{-2} + x^3 . 5{,}686 + x^2 . 10^{-2}(1{,}695 - 1{,}27 . 10^{-6}) - x(9{,}47 + 1{,}27 . 10^{-7}) - 2{,}16 . 10^{-8} = 0$$

Cette équation admet une seule racine réellé et positive qu'on obtiendra par approximations successives. On voit immédiatement que les termes en x^3 et en x ont seuls de l'importance. $x = 1$ rend le premier membre négatif, $x = 1{,}29$ le rend positif. Nous adopterons la valeur $H^{\cdot} = 1{,}289 . 10^{-4}$. Le p_H calculé de la solution aqueuse saturée d'acide *m*-amidobenzoïque est donc :

$$p_H = 3{,}889$$

La différence de 0,02 unités Sörensen avec la valeur trouvée $p_H = 3{,}909$ peut provenir d'une erreur d'étalonnage de notre électrode de référence ou de la pureté des réactifs employés, en particulier, de l'eau de conductibilité.

Nous pouvons aussi calculer la concentration de l'acide acétique nécessaire pour atteindre le point isoélectrique. L'équation de neutralité électrique s'écrit :

$$CH^3CO^{2\prime} + NH^2C^6H^4CO^{2\prime} + OH' = H^{\cdot} + {}^{\cdot}NH^3C^6H^4CO^2H$$

(1) *Ergebn. d. Physiol.*, 1912, t. 12, p. 495.

Comme au point isoélectrique l'acide *m*-amidobenzoïque forme autant d'anions que de cathions l'équation se simplifie :

$$CH^3CO^{2'} = H^{\cdot} - OH' = H^{\cdot} - \frac{k_w}{H^{\cdot}}$$

D'autre part d'après la loi de dilution d'Ostwald, on a :

$$\frac{[CH^3CO^{2'}] \times [H^{\cdot}]}{[CH^3CO^2H]} = K$$

Donc la quantité totale A' d'acide externe à ajouter est :

$$A' = [CH^3CO^2H] + CH^3CO^{2'} = \left[H^{\cdot} - \frac{k_w}{H^{\cdot}}\right]\left[\frac{H^{\cdot}}{K} + 1\right] \quad \text{(IV)}$$

A 25° $K = 1{,}86.10^{-5}$ pour l'acide acétique, en appliquant la formule I nous avons trouvé $1{,}30.10^{-4}$ pour $H^{\cdot}$ du point isoélectrique, il vient en remplaçant dans IV les lettres par leurs valeurs :

$$A' = 1{,}30.10^{-4}\left[\frac{1{,}30}{1{,}86}\,\frac{10^{-4}}{10^{-5}} + 1\right] = 1{,}04.10^{-3}$$

La solution 3 est sensiblement 1/1000 *n* en acide acétique, elle doit donc être voisine du point isoélectrique. Nous voyons que l'écart de p_H entre les solutions 1 et 3 est de 0,004, tandis que celui qu'on peut calculer d'après les formules I et III est de 0,003 unités Sörensen. Mais il est bien de l'ordre et du sens voulu. Nous sommes tout à fait à la limite de précision de nos mesures, aussi la coïncidence est-elle satisfaisante.

La solution 3 révèle aussi l'existence d'un minimum de solubilité que je n'ai pas cherché à établir avec plus de précision, la méthode, pour des concentrations aussi faibles en acide acétique, comportant trop de causes d'erreurs. La viscosité semble passer par un minimum au voisinage du point isoélectrique. Pour les mêmes raisons que plus haut je n'ai pas cherché à l'établir plus exactement.

L'accroissement considérable de solubilité de l'ampholyte avec l'augmentation de la concentration en acide acétique est due à la formation probable d'un acétate de la fonction amine. Mais ce sel est trop dissocié pour apparaître comme corps de fond.

Équilibre : *m*-$C^6H^4(NH^2)(CO^2H)$-CH^3CO^2H-CH^3CO^2Na-H^2O.

La présence d'acétate de soude augmente notablement la solubilité de l'acide *m*-amidobenzoïque. La soude se partage entre les deux anions dans le rapport des constantes de dissociation k_a des deux acides. Déjà en solution *n*/100 en acétate, la solubilité de l'ampholyte croît de plus de 7 0/0 (exp. 1, tableau II). En outre, l'acétate rend beaucoup plus net le minimum de solubilité de l'acide *m*-amidobenzoïque, et, en reculant la dissociation de l'acide acétique, augmente notablement sa concentration au point isoélectrique. Pour ces deux raisons les phénomènes sont plus nets en présence d'acétate, par contre les calculs ne peuvent être poussés aussi loin que dans la première série de mesures.

Cet équilibre, tout au moins la portion étudiée, pourrait être représenté dans un tétraèdre ayant pour sommets les points figuratifs des constituants. Dans le triangle de base, on figurerait l'équilibre eau-*a.* acétique-*a.* *m*-amidobenzoïque. Les complexes 2 à 11 sont préparés avec les tampons à l'acide acétique-acétate de soude de Michaelis. La concentration de l'acétate de soude est la même pour tous les tampons, de sorte que notre courbe de saturation est une portion de section plane de l'isotherme de 25° par le plan passant par le sommet A. amidobenzoïque et l'horizontale de cote 0,82 0/0 d'acétate. Bien entendu ce procédé ne permet pas de maintenir la constance de concentration de l'acétate dans les solutions saturées, toutefois la variation n'est pas considérable dans nos mesures. C'est pourquoi nous admettrons que les modifications possibles produites par l'ion $Na^{\cdot}$ aux constantes de dissociation de l'acide *m*-amidobenzoïque sont les mêmes pour toutes les solutions. Dans tous les équilibres la phase solide est l'acide *m*-amidobenzoïque. Le tableau II reproduit nos expériences :

TABLEAU II.

N°	Acétate 0/0	A. acétique 0/0	A. amido 0/0	p_{25}^{H}	$\varkappa_{25} \cdot 10^{-3}$	d_4^{25}
	gr	gr	gr			
1	0,0813	»	0,825	$4,14_3$	9,57	1,0050
2	0,810	»	1,255	$4,69_7$	10,42	1,0100
3	0,812	0,111	1,178	$4,62_1$	10,19	1,0103
4	0,812	0,226	$1,118_6$	$4,53_0$	10,00	1,0101
5	0,812	0,445	$1,033_5$	$4,47_2$	10,04	1,0101
6	0,812	0,886	0,953	$4,31_1$	10,01	1,0107
7	0,812	1,784	0,913	$4,10_7$	10,26	1,0121
8	0,812	3,559	0,937	$3,85_2$	10,60	1,0135
9	0,810	7,446	1,138	$3,57_3$	11,50	1,0214
10	0,804	14,660	1,950	$3,27_7$	13,24	1,0320
11	0,795	28,344	3,094	$2,87_1$	17,35	1,0532

Le minimum de solubilité de l'acide *m*-amidobenzoïque est voisin de 0,913 0/0 (exp. 7). Cela coïncide avec les mesures de Michaelis. Il a trouvé aussi que dans les complexes à 1,3 0/0 d'acide aminé le dépôt était sensiblement le même pour les tubes 6, 7, 8 et que des cristaux d'amino-acide finissaient par apparaître dans les tubes 4 et 5. Cela est évident d'après le tableau II. Il aurait dû trouver aussi un dépôt dans les tubes 3 et 9 mais il n'attendait pas assez pour voir s'établir l'équilibre. Il est facile de conserver plusieurs jours des solutions sursaturées de 7 ou 8 degrés sans voir se produire la cristallisation!

En interpolant graphiquement la courbe obtenue en portant les 0/0 d'acide amidobenzoïque en ordonnées et les p_H correspon-

dant en abscisses, on trouve pour p_H du minimum $p_H = 4{,}05$. Les coordonnées du point isoélectrique sont alors :

A. amidobenzoïque 0/0	0gr,911
A. acétique	2gr,091
Acétate	0gr,812

On remarquera aussi que le $p_H = 4{,}07$ du tampon correspondant n'est pas sensiblement modifié par la présence de l'ampholyte, ce qui était à prévoir puisqu'on est au point isoélectrique. Quand on s'écarte de ce point les solutions sont plus acides que les tampons. Cependant la concentration C_H trouvée est légèrement inférieure à celle que nous avons calculée d'après la formule I et trouvée dans nos mesures en l'absence d'acétate de soude. Sauf erreur de notre part, cela peut provenir d'une variation des constantes k_a et k_b due à l'action de l'ion $Na^{\cdot}$. Nos mesures concordent avec les expériences et le calcul de Michaelis, mais il ne faut pas oublier que celui-ci a pris pour k_w la valeur $0{,}6.10^{-14}$ correspondant à la température ambiante (15°), bien plus faible que celle que nous avons dû adopter $1{,}27.10^{-14}$ pour 25°.

Il semble que la présence d'acétate de soude élève la solubilité de l'ampholyte quand il se comporte comme une base et l'abaisse quand il se comporte comme un acide.

La viscosité passe nettement par minimum très aplati voisin de la solution n° 6,

Résumé.

Nous avons déterminé la solubilité à 25° de l'acide *m*-amidobenzoïque dans les mélanges d'eau et d'acide acétique soit purs soit contenant 0,82 0/0 d'acétate, ainsi que le p_H, la densité et la viscosité des solutions saturées.

En l'absence d'acétate, les points isoélectriques de l'ampholyte trouvé et calculé coïncident d'une façon satisfaisante. En solution d'acétate les mesures s'écartent un peu de la théorie, mais confirment le travail de Michaelis.

(Institut de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences de Paris.)

N° 3. — L'absorption de la lumière ultraviolette par les corps organiques (II); par L. MARCHLEWSKI et A. MOROZ.

(19.11.1923.)

Dans un travail antérieur (1) nous avons publié les coefficients d'extinction des principaux hydrocarbures aromatiques, déterminés par la méthode de Hilger. Dans la communication présente nous apportons les résultats que nous avons obtenus dans nos recherches concernant le nitrobenzène et ses produits de réduction : l'azoxybenzène, l'azobenzène, l'hydrazobenzène et l'aniline.

(1) *Bull. Soc. Chim. de France* (4), 1923, t. **33**, p. 1405.

LES COEFFICIENTS

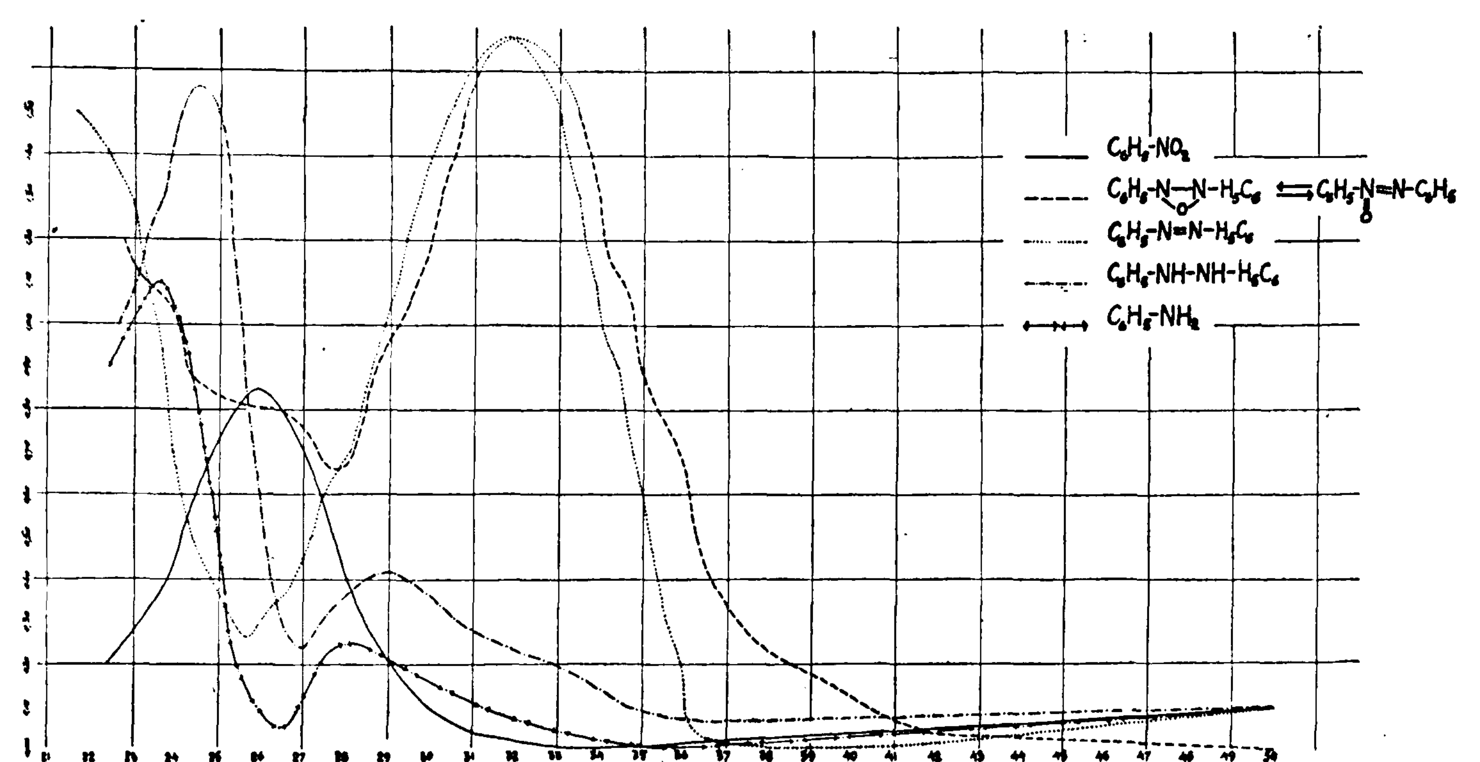
de nitro-, azoxy-, azo-, hydrazo-

			Concentration : mol. par litre	Solvent	µµ																		
					210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
					$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$																		
Nitro-benzène ..	$C_6H_5-NO^2$	1 cc.	$\frac{1}{1000}$	Alcool abs.				0,2150	0,2775	0,3300	0,4620	0,6100	0,7340	0,8150	0,8450	0,7950	0,7000	0,5650	0,4050	0,2000	0,2000	0,1400	[illegible]
Azoxy-benzène .	$C_6H_5-N-N-C_6H_5$ (O)	»	»	»					1,1250	1,0850	1,0130	0,8500	0,8300	0,8275	0,8175	0,7950	0,7500	0,6725	0,6740	0,8100	0,9650	1,0675	[illegible]
Azo-benzène....	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	»	»	»			1,4600	1,3825	1,2000	1,0300	0,6575	0,4625	0,3700	0,2725	0,3025	0,3700	0,4450	0,6025	0,6800	0,8675	1,0400	1,2350	[illegible]
Hydrazo-benzène	$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$	»	»	»					1,0000	1,2675	1,4700		1,4750	1,4000	0,5500	0,2950	0,2380	0,3050	0,3640	0,4000	0,4175	0,3880	[illegible]
Amino-benzène .	$C_6H_5-NH^2$	»	»	»				0,9250	1,0200	1,0450	1,0250	0,7000	0,1800	0,1800	0,0850	0,0800	0,1250	0,2125	0,2125	0,2400	0,2150	0,1800	[illegible]

D'EXTINCTION

et amino-benzènes

μμ	$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{1}{I_1}$				
305	0,0850	1,3950		0,3050	0,1275
310	0,0420			0,2750	0,1050
315	0,0275			0,2475	0,0775
320	0,0150			0,2300	0,0700
325	0,0075			0,2120	0,0450
330	0,0040		1,5000	0,1975	0,0300
335	0,0010	1,4850	1,2900	0,1700	0,0160
340	0,0010	1,2500	1,0000	0,1400	0,0100
345	0,0030	1,1000	0,8300	0,1075	0,0050
350	0,0050	0,8825	0,5800	0,0850	0,0010
355	0,0060	0,7750	0,3200	0,0750	0,0010
360	0,0090	0,6500	0,1000	0,0700	0,0040
365	0,0120	0,4250	0,0300	0,0680	0,0050
370	0,0140	0,3320	0,0110	0,0660	0,0060
375	0,0150	0,2725	0,0075	0,0650	0,0075
380	0,0190	0,2300	0,0040	0,0640	0,0100
385	0,0230	0,2000	0,0010	0,0630	0,0125
390	0,0260	0,1775	0,0000	0,0620	0,0150
395	0,0300	0,1500	0,0020	0,0610	0,0200
400	0,0325	0,1175	0,0040	0,0600	0,0240
405	0,0360	0,0925	0,0075	0,0595	0,0275
410	0,0390	0,0800	0,0100	0,0590	0,0300
415	0,0420	0,0700	0,0125	0,0585	0,0350
420	0,0450	0,0600	0,0150	0,0580	0,0375
425	0,0500	0,0500	0,0175	0,0575	0,0400
430	0,0550	0,0400	0,0200	0,0570	0,0440
435	0,0575	0,0350	0,0220	0,0565	0,0475
440	0,0600	0,0300	0,0240	0,0560	0,0500
445	0,0630	0,0275	0,0260	0,0555	0,0550
450	0,0680	0,0225	0,0280	0,0550	0,0575
455	0,0710	0,0200	0,0300	0,0545	0,0600
460	0,0750	0,0175	0,0330	0,0540	0,0650
465	0,0790	0,0150	0,0350	0,0535	0,0675
470	0,0820	0,0125	0,0375	0,0530	0,0700
475	0,0860	0,0100	0,0400	0,0525	0,0750
480	0,0890	0,0075	0,0420	0,0520	0,0790
485	0,0920	0,0050	0,0440	0,0515	0,0840
490	0,0950	0,0025	0,0460	0,0510	0,0900
495	0,0980	0,0010	0,0480	0,0505	0,0950
500	0,1000	0,0000	0,0500	0,0500	0,1000



C_6H_5-NO_2
C_6H_5-N—N-H_5C_6 (O) ⇄ C_6H_5-N=N-C_6H_5 (O)
C_6H_5-N=N-H_5C_6
C_6H_5-NH-NH-H_5C_6
C_6H_5-NH_2

N° 4. — Sur le transport du cuivre à l'état gazeux et sur le cuivre-carbonyle, par **M. Gabriel BERTRAND.**

(20.11.1923).

M. Zelinsky a fait connaître, il y a peu de temps à l'Académie des Sciences (1), un exemple curieux de pseudomorphose. Il place un insecte, abeille, blatte, etc., dans une nacelle de platine, le recouvre d'une couche d'oxyde de cuivre en poudre, puis introduit le tout dans un tube de verre; il fait passer ensuite un courant d'anbydride carbonique et chauffe, comme dans un dosage d'azote. Après refroidissement, il constate, sous la couche d'oxyde de cuivre réduit en partie, la présence d'un organisme métallisé, ayant conservé ses dimensions et sa forme jusque dans les plus petits détails. La pseudomorphose n'intéresse que la partie superficielle de l'insecte: l'intérieur a l'aspect et la composition du coke.

Il est certain qu'il ne s'agit pas ici d'une transformation par contact direct du corps de l'insecte avec les particules solides de l'oxyde de cuivre. Le transport régulier du métal, jusque dans les parties les plus finement différenciées, pièces buccales, poils, ponctuation des élytres, etc., ne peut avoir lieu qu'à l'état gazeux, sous une forme chimique quelconque. M. Zelinsky l'explique en se basant sur la volatilité de l'oxyde de cuivre à la température de 400 à 500 degrés. La vapeur pénétrerait alors dans les couches superficielles des tissus et les minéraliserait en se substituant à leurs éléments organiques, brûlés par l'oxygène de l'oxyde de cuivre.

Il ne semble pas que ce soit là l'explication véritable du phénomène. Dans les conditions de température et de durée de l'expérience, la proportion de l'oxyde de cuivre qui peut être volatilisée, avec ou sans décomposition préalable, est si minime qu'elle échappe à toute mesure; la quantité de métal substituée à la matière organique est, au contraire, très appréciable : elle atteint, dans le cas décrit avec détail par M. Zelinsky, près de 49 pour 100 du poids de l'insecte métallisé.

Je crois plutôt qu'il faut expliquer le transport du cuivre de son oxyde solide à la surface de la matière animale par la formation d'un gaz très éphémère, le cuivre-carbonyle.

En étudiant les méthodes de recherche et de dosage du cuivre dans l'organisme des plantes et des animaux, j'ai été conduit, d'une part, à soupçonner des pertes de métal pendant la calcination des organes, d'autre part, à constater des apports quand l'opération était effectuée à l'aide de brûleurs en cuivre ou en laiton (2). De tels apports avaient lieu même lorsque la capsule

(1) *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 1041.

(2) Il ne s'agissait que de très petites quantités, de l'ordre des centièmes et même des millièmes de milligrammes, dans la plupart des expériences.

où l'on préparait les cendres était protégée du contact direct de la flamme. C'est ainsi qu'au cours d'expériences comparatives, j'ai trouvé des quantités de cuivre en me servant d'un four à moufle chauffé au gaz, avec brûleurs en laiton, que je ne trouvais pas lorsque j'employais un four à moufle chauffé au charbon de bois. Ce n'était pas seulement sous la forme de poussières ou de vapeurs salines (chlorure de cuivre, notamment) qu'avaient lieu ou pouvaient avoir lieu les pertes et les apports de cuivre, c'était, m'apparaissait-il en examinant les conditions des expériences, plutôt, ou plus régulièrement, par suite de la formation d'un composé cuprifère très volatil. Les expériences suivantes montrent qu'un tel composé existe réellement et qu'il s'apparente au nickel-carbonyle.

On chauffe dans un tube de verre, à des températures croissantes jusqu'à celle du rouge, du cuivre et de l'oxyde de cuivre dans des courants de gaz divers. Ce chauffage ne donne lieu, ni dans l'oxygène, ni dans l'hydrogène, ni dans l'anhydride carbonique, à aucun transport appréciable de métal, même après plusieurs heures. La réduction, très facile comme on sait, de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène est la seule transformation que l'on observe. Mais il n'en est pas de même si l'on opère dans un courant d'oxyde de carbone : il y a production d'un composé volatil, extrêmement dissociable avec dépôt de cuivre. L'expérience est particulièrement démonstrative et facile à réaliser en plaçant dans un tube de verre, isolées par des tampons d'amiante et séparées par un espace vide, une colonne de charbon de bois concassé en petits fragments et une colonne d'oxyde de cuivre, en grains ou en poudre. On pose le tube ainsi garni sur une grille à combustion et l'on fait passer un courant d'anhydride carbonique. Tant que l'on chauffe seulement la colonne d'oxyde de cuivre, il n'y a aucun phénomène visible, mais si l'on vient à porter en même temps la colonne de charbon à la température du rouge, l'anhydride carbonique est transformé en oxyde de carbone et celui-ci réagit sur la seconde colonne. Or, non seulement il la réduit, mais il donne simultanément naissance à un composé volatil qui, se dissociant au contact de la paroi chaude du tube, la recouvre d'un bel enduit, rouge et miroitant, de cuivre métallique.

Dans l'expérience de M. Zelinsky, il ne paraît pas douteux que les choses se passent d'une manière analogue. Sous l'influence d'une température croissante, le corps de l'insecte dégage des substances volatiles combustibles, puis se transforme en coke. Il se produit donc, au voisinage immédiat du corps de l'insecte, une atmosphère d'oxyde de carbone. Celle-ci suffit à produire sur le résidu charbonneux le même dépôt métallique de cuivre que celui laissé contre la paroi du tube dans l'expérience précédente.

En outre de l'intérêt qu'elle présente au point de vue de la Chimie générale, la formation d'un composé volatil cuprifère sous l'influence de l'oxyde de carbone permet de comprendre comment de minimes proportions de métal peuvent être transportées des appareils de chauffage en cuivre aux cendres laissées par des organes et, éventuellement, les pertes que peuvent subir ces derniers lorsqu'on les calcine sans précaution. On a souvent dosé

dans des produits d'origine animale ou végétale, notamment dans des substances alimentaires, des proportions de cuivre bien supérieures à celles que l'on aurait dû trouver, parce que l'on s'était servi de brûleurs en cuivre pour l'incinération. On évitera déjà à peu près complètement cette cause d'erreur en remplaçant les couronnements en cuivre ou en laiton des brûleurs par des couronnements eu fer, mais le mieux sera de rejeter tout appareil de chauffage comportant une partie en cuivre. Quant aux pertes on les rendra, je crois, inappréciables en brûlant les substances en couches minces, bien aérées, et en favorisant la disparition du charbon par l'incinération en deux temps. Dans les recherches où l'on voudra apporter toute la précision et la certitude nécessaires, on détruira les matières organiques, soit par la bombe en platine (1), soit par la voie humide (2).

N° 5. — La décomposition de la pyrite par la chaleur; par Mlle Germaine MARCHAL.

(14.11.1923).

En 1825, H. Rose (3), en chauffant de la pyrite pure de l'île d'Elbe dans de l'hydrogène, à une température pas très élevée, obtint un sulfure ayant sensiblement la composition de FeS : la plus grande partie du soufre s'était dégagée, et il ne s'était formé que des traces d'hydrogène sulfuré, l'atmosphère d'hydrogène n'intervenant que comme gaz inerte. Le sulfure obtenu était pulvérulent, même quand la pyrite était en morceaux, noir gris, non magnétique, et se dissolvait complètement dans l'acide chlorhydrique en donnant un gaz absorbable par une solution de soude caustique. Cette expérience fut répétée en 1839 et 1840 par O. F. Plattner (4) et F. Schaffgotsch (5) dans le but d'établir la composition de différentes pyrites. En 1902, M. H. Le Chatelier et M. Ziegler (6) indiquent que sous l'action de la chaleur, la pyrite perd plus de la moitié de son soufre à une température assez basse, bien inférieure à la température de fusion du fer, et que la perte de soufre est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Les auteurs arrivent à ces résultats en chauffant la pyrite dans un creuset de porcelaine fermé par un couvercle et plongé dans un creuset rempli de charbon de bois. L'analyse du produit formé, par digestion dans de l'eau de brome et dosage dans la solution du fer et du soufre, donne, pour les expé-

(1) Comme pour la recherche et le dosage de l'arsenic (Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **29**; p. 920; 1903).
(2) Comme pour la recherche et le dosage du zinc (Gab. Bertrand et Vladesco, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 53; 1921).
(3) Rose, *An. Ph. Chem. Pogg.*, 1825, t. **5**, p. 535.
(4) Plattner, *An. Ph. Chem. Pogg.*, 1839, t. **47**, p. 369.
(5) Schaffgotsch, *An. Ph. Chem. Pogg.*, 1840, t. **50**, p. 533.
(6) H. Le Chatelier et M. Ziegler, *Bull. Soc. Encour.*, 1902, t. **2**, p. 368.

rieaces faites à 1200° et à 1500°, la composition suivante :

	1200°	1500°
Fe.................	61.5	79.0
S...................	35.5	21.7
Insoluble...........	3.6	0.3

ce qui correspond aux formules $FeS^{1.01}$ et $FeS^{0.48}$.

Le sulfure obtenu à 1200° présente à la métallographie les grandes cellules jaunes correspondant au sulfure FeS, tandis qu'à des températures plus élevées, la loupe et la métallographie montrent qu'il s'agit de mélanges de sulfure FeS avec une quantité relativement grande de fer métallique.

En 1911, Kothny (1), en chauffant de la pyrite de Poméranie dans un courant de gaz inerte, trouve qu'elle dégage une partie de son soufre à partir de 200°, que cette quantité de soufre augmente avec la température et atteint son maximum à 700°, température à laquelle la pyrite est transformée en sulfure de fer. Un an plus tard, W. Hempel et C. Schubert (2), en chauffant de la pyrite au four électrique et en notant la température à laquelle commence le dégagement gazeux, indiquent 480° comme température de début de dissociation. En 1917, E. T. Allen et R. H. Lombard (3), dans leurs expériences de détermination de la pression de dissociation des sulfures, faites dans le vide, dans un tube de verre ou de quartz chauffé par un four divisé en deux parties, de façon à chauffer le sulfure d'un côté et le soufre de l'autre jusqu'à ce qu'il y ait équilibre, ont donné 0mm,75 de mercure comme pression de dissociation de la pyrite à 575° C. et 518 mm. à 680°; l'extrapolation de la formule représentant la courbe expérimentale, conduit à 689° C. comme température correspondant à une pression de dissociation de 1 at.

J'ai étudié la décomposition de la pyrite, soit dans le vide, soit dans un gaz inerte, à des températures fixes, mesurées par une pince Le Chatelier de platine, platine-rhodié. La pyrite employée était de la pyrite martiale très pure, jaune brillant, bien cristallisée en rhomboèdres; l'analyse par fusion au mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse, donne la composition suivante :

		Composition théorique pour FeS^2
Fe 0/0...........	46.3	46.5
S 0/0.............	53.3	53.4

Expériences dans le vide. — La pyrite bien porphyrisée était placée dans une nacelle de porcelaine tarée, située elle-même dans un tube de porcelaine vernissée, fermé à une extrémité et communiquant de l'autre avec une trompe à mercure permettant de faire le vide avant l'expérience. On suivait la décomposition en déterminant la variation de poids subie par la nacelle à des époques

(1) Kothny, *Metallurgie*, t. 8, p. 389.
(2) W. Hempel et C. Schubert, *Zeit. f. Elektroch.*, t. 18, p. 729.
(3) E. T. Allen et R. H. Lombard, *Amer. Journ. Science Silliman* [4], 1917, t. 43, p. 175.

déterminées, et on contrôlait par l'analyse la composition du produit obtenu. La perte de poids théorique correspondant au passage de FeS^2 à FeS est de 26,6 0/0.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Nos des expér.	Poids de pyrite	Durée de chauffe	Température	Perte de Poids 0/0
1...........	gr 1,2790	h 10	1000-1030° C.	25.4
		+ 4	1000	25.7
		+ 8	1000	26.7
		+ 6	1200	—
2...........	0,8211	8	670-680	27.9 environ
3...........	5,4703	9	800	29.3
		+ 3/4	1200	
		+ 1,25	1220-1225	—
4...........	0,7515	11	550	22.3
		+ 9	550	23.6
		+ 11	600	24.8
		+ 11	700	25.3
5...........	0,8655	8	500	9.8
6...........	1,9994	1	850	26.2
7...........	1,6069	1/2	850	25.2
8...........	1,3101	Atteindre 850 et arrêter	850	23.7

Ces expériences montrent que la décomposition de la pyrite se produit déjà dans le vide à 500° (exp. 5) : un anneau de soufre se dépose dans le tube et le produit de la nacelle est gris brillant; mais à cette température, la vitesse de réaction est très faible, puisque la perte de poids n'est que 1,22 0/0 par heure. La vitesse de réaction augmente assez vite, à 550°, la perte de poids devient 2.03 0/0 par heure (exp. 4) : le produit obtenu est foncé, mais non brillant et paraît présenter au microscope un commencement de cristallisation.

A 670-680° C., la décomposition en soufre et sulfure de fer paraît terminée en 8 heures : dans l'expérience 2, la pyrite employée était

en un seul morceau placé dans la nacelle située elle-même à l'intérieur d'un tube de verre d'Iéna placé dans le tube de porcelaine. Pendant la chauffe, la pyrite a été projetée et divisée en plusieurs morceaux : les uns, encore jaunes, non transformés, sortis de la zone de chauffe, pesaient 0gr,1598; les autres gris cassants friables pesaient 0gr,1766; la diminution de poids rapportée à la pyrite ayant subi la décomposition était de 27,9 0/0. Le sulfure obtenu, gris, non attirable à l'aimant, se dissolvait dans l'acide chlorhydrique et contenait 62,6 0/0 de fer; il se rapprochait donc de la composition FeS (FeS correspond à 63,6 0/0 de Fe et 36,3 0/0 de S).

Vers 700-800°, la décomposition de la pyrite se fait en sulfure de fer pur et soufre qui se dépose sur le tube à l'état cristallisé : à cette température, la décomposition dans le vide par la chaleur peut donc constituer un procédé d'obtention du soufre pur cristallisé à partir des pyrites naturelles; à 850° la vitesse de réaction est assez rapide, comme le montrent les expériences 6 et 7; dans l'expérience 8, on a simplement chauffé jusqu'à 850°, puis arrêté le four, ce qui correspond environ à 2 heures de montée, puis à 2 heures de refroidissement, et la décomposition est déjà presque complète.

A 1000°, dans l'expérience 1, après les 10 heures de chauffe, j'ai obtenu un produit grisâtre, noir bleu à une extrémité; en le chauffant de nouveau pendant 4 heures il devient gris foncé, puis gris brillant au bout de 8 autres heures. Porté à 1200°, le produit a fondu (1) et s'est combiné en partie à la glaçure de la nacelle qu'on a dû casser pour la détacher du tube, ce qui n'a pas permis la pesée; le produit obtenu est gris noir, avec quelques reflets mordorés dans certaines parties; au microscope il paraît cristallisé et présente à la surface des stries en feuilles de fougère.

En élevant la température, la perte de soufre augmente (exp. 3) : après avoir chauffé 9 h. à 800°, on a maintenu pendant 3/4 d'heure la température à 1200° et la perte de poids constatée a été de 29,3 0/0; le produit obtenu est gris brillant, friable, sauf en un point où la fusion a commencé. Au microscope il est difficile de voir si le produit obtenu est cristallisé, il paraît cependant présenter des arêtes vives de cristaux se trouvant au milieu d'une substance pulvérulente, et on a pu observer une face en forme de trapèze isocèle. En chauffant de nouveau pendant 1 h. 25 à 1220-1225°, le produit est fondu, gris foncé et donne à l'analyse la composition suivante :

	1	2	Moyenne	Composition théorique pour FeS
Fe 0/0.....	65.77	66.12	65.94	63.6
S 0/0......	34.18	34.14	34.16	36.3

Cette composition correspond à la formule $FeS^{0.9}$, formule qui est d'accord avec la perte de poids mesurée de 29,3.

Décomposition dans un gaz inerte. — La pyrite bien porphyrisée est chauffée dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube

(1) Le point de fusion de FeS est voisin de 1180° C.

de porcelaine vernissée parcouru par un courant d'azote provenant d'une bombe et qui a été purgé de l'oxygène qu'il contient par deux laveurs à pyrogallate et une colonne de cuivre chauffée au moyen d'une grille à gaz et desséché par deux laveurs à acide sulfurique concentré. Le tableau suivant qui résume ces expériences, montre que les résultats en sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans le vide, les autres conditions restant les mêmes :

Nos des expér.	Poids de pyrite	Durée de chauffe	Température	Perte de poids 0/0
9...........	gr 1,7000	h 1	850° C	33.6
10..........	1,4330	1	850	31.15
11..........	1,0750	1 + 1	850 850	25.4 26.1
12..........	1,0417	1/2 + 1 + 1	850 850 850	23.1 25.8 28.9
13..........	1,3032	Atteindre 850 et arrêter	850	23.4

Dans les deux premières expériences, l'azote contenait un peu d'oxygène, par suite d'un accident dans l'expérience 9, et à cause de la rapidité trop grande du courant gazeux dans l'expérience 10 : en même temps que le dépôt de soufre à l'intérieur du tube, se produit un dégagement de gaz sulfureux qui décolore du permanganate, tandis qu'en certains points de la nacelle on voit une teinte rougeâtre, causée par la présence d'oxyde de fer provenant de la réaction :

$$2FeS^2 + 11/2\,O^2 = Fe^2O^3 + 4SO^2$$

ce qui explique la perte de poids plus grande observée. Industriellement, en envoyant sur les pyrites chauffées des gaz résiduels d'oxydations, constitués par de l'azote contenant un faible pourcentage d'oxygène, on pourrait obtenir à la fois un dépôt de soufre pur cristallisé, et un dégagement de gaz sulfureux. Si l'on veut du sulfure de fer non mélangé d'oxyde, et si l'on veut récupérer la moitié environ du soufre à l'état pur des pyrites naturelles, il faut opérer, comme dans les expériences 11, 12 et 13, en présence d'azote pur; le corps restant dans la nacelle est gris, tout à fait analogue au sulfure de fer obtenu dans le vide dans les mêmes conditions.

(Laboratoire de chimie minérale du Collège de France).

N° 6. — Étude de l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air au contact du palladium pur;
par **M. Eugène DECARRIÈRE.**

(20.11.1923.)

Considérations préliminaires.

Cette étude a été faite de façon analogue à celle qui, pour le platine, a fourni les résultats insérés ici-même (4e série, t. **25**, p. 489-506, 1919). Sur le catalyseur, porté à une température qu'on peut faire varier d'une expérience à l'autre, mais qui est maintenue aussi constante que possible pendant la durée d'une détermination, on fait passer un mélange d'air et d'ammoniac de composition donnée et, lorsque le régime permanent est atteint, on absorbe à l'aide d'une solution alcaline les « vapeurs nitreuses « formées à partir d'une quantité connue du mélange gazeux : une proportion plus ou moins grande du gaz ammoniac est oxydée au contact du catalyseur d'après la réaction :

$$2NH^3 + 5O = 2NO + 3H^2O,$$

et l'oxyde azotique obtenu est ultérieurement transformé par l'oxygène en excès en oxydes supérieurs de l'azote. Ceux-ci sont retenus sous forme de nitrate et de nitrite par la solution alcaline dont une partie aiiquote est employée pour leur dosage et une autre pour celui de l'ammoniac inaltéré.

Le dosage global du nitrate et du nitrite est effectué en double opération, après traitement par l'acide sulfurique et oxydation de l'acide nitreux, en réduisant l'acide nitrique en oxyde azotique à l'aide d'un sel ferreux en présence d'acide chlorhydrique et mesurant le volume gazeux dégagé (1).

De la masse du bioxyde d'azote recueilli on déduit celle de l'ammoniac qui lui a donné naissance et le rapport de cette dernière à celle mise en expérience, multiplié par 100, donne la valeur numérique du rendement s'il n'est pas retrouvé d'ammoniac non transformé; dans le cas contraire, pour obtenir des résultats comparables, il est nécessaire, ainsi que nous allons le voir, de retrancher du nombre précédent le pourcentage de l'ammoniac inaltéré.

Remarquons d'abord qu'il ne peut être retrouvé qu'une proportion très faible de ce dernier gaz dans les expériences dont il est ici question, celle du bioxyde étant assez élevée et le temps écoulé entre le passage des gaz sur le métal actif et leur arrivée dans le dispositif d'absorption étant relativement grand (environ 10 secondes) : ammoniac échappé à la catalyse et vapeurs nitreuses réagissent alors *presque* complètement, celles-ci restant en excès, et,

(1) Pour les précautions à prendre en vue d'une détermination correcte, voir : E. DECARRIÈRE, *Thèse de doctorat ès sciences physiques*, Lille, juillet 1912.

si le dégagement d'azote qui en résulte a lieu comme dans le cas de la décomposition du nitrite d'ammoniuu par la chaleur, c'est-à-dire à raison de deux atomes d'azote pour un atome d'azote ammoniacal, si d'autre part *a*, *b*, *c* désignent respectivement les pourcentages de l'ammoniac que le catalyseur transforme en oxyde azotique, de celui qu'il laisse passer inaltéré et de celui qu'il oxyde avec production d'azote suivant l'équation chimique :

$$2NH^3 + 3O = 2N + 3H^2O,$$

la valeur numérique trouvée expérimentalement pour le rendement défini comme il vient d'être dit est exprimée par la formule

$$R = 100 - 2b - c;$$

c'est celle qu'on obtiendrait si la conformation de l'appareil entre le métal actif et la solution alcaline permettait la destruction totale de l'ammoniac restant; elle est donc indépendante de cette partie du dispositif, mais ne mesure pas le rendement *a* au catalyseur même, lequel satisfait à la relation :

$$a = 100 - b - c$$

et demeure inconnu, de même que *b* et c.

Facteurs étudiés et dispositif employé.

D'après les recherches faites avec le platine, il y a surtout lieu de se préoccuper du rôle que peuvent jouer la température, le titre en ammoniac du mélange gazeux et la forme de la surface du métal (1); la durée de contact des gaz avec le catalyseur semble être un facteur de moindre importance et a été ici maintenue constante.

Le dispositif précédemment adopté (2) a été peu modifié.

Obtention des mélanges d'air et d'ammoniac et détermination de leur composition. — De l'air pris à la pression atmosphérique en *a* (*fig.* 1) est aspiré suivant *a a' b* à travers un flacon laveur A contenant de l'ammoniaque dont la concentration a été convenablement choisie et dont la température est rendue invariable à l'aide d'un bain d'eau. Le mélange gazeux ainsi réalisé est ensuite desséché dans deux tubes en U, *bb'*, *cc'* contenant des fragments de soude; s'il s'agit de déterminer son titre, on le fait barboter en B dans une quantité connue d'une solution titrée d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'elle soit neutralisée et l'air restant se rend suivant le trajet *e f k l m* dans l'aspirateur G où l'on mesure son volume. *d*, *e*, *f*, *g*, *i*, *j*, *k*, *l* sont des robinets à deux directions; F est une série de flacons laveurs à solution aqueuse de soude à l'aide desquels on absorbe pendant le régime permanent, à leur sortie du tube laboratoire CD contenant l'échantillon de palladium II, les oxydes

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **25**, p. 505 et 506.
(2) *Ann. de Chim.* (9), (novembre-décembre 1912), t. **18**, p. 318-319.

d'azote correspondant à une quantité donnée du mélange titré d'air et d'ammoniac ; F' est une série auxiliaire de flacons laveurs utilisée pendant le réglage de l'appareil ainsi qu'au cours des déterminations de titre en ammoniac ; le tube *fk* est dans ce dernier cas substitué pour le passage des gaz au tube-laboratoire CD et celui-ci est alors parcouru, pour une raison que nous verrons plus loin, par un courant d'anhydride carbonique arrivant suivant *hg*

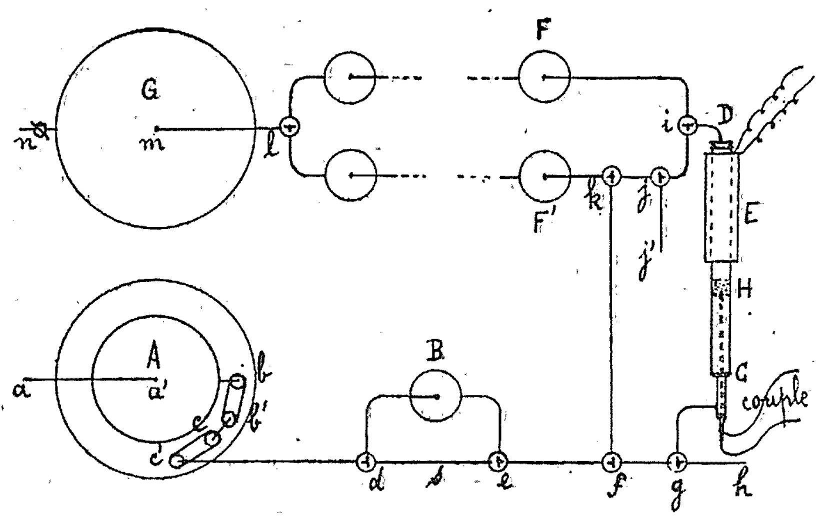


Fig. 1.

et sortant suivant *jj'*. Le diamètre et la longueur du tube *fk* ont été choisis de façon à ce que cette substitution ne modifie pas le débit de l'aspirateur qui laisse ainsi écouler 4 litres d'eau en 5 minutes quel que soit le trajet suivi par les gaz.

Réglage de la température du catalyseur. — Le tube-laboratoire CD, en quartz fondu, est logé dans la gouttière d'une grille à combustion ; il est chauffé à son extrémité antérieure C à l'aide de quelques becs réglés une fois pour toutes, en regard du métal, à l'aide de deux becs rapprochés dont on fait varier le débit suivant la température à obtenir et enfin, de là jusqu'à l'orifice de sortie D, au moyen d'une résistance chauffante E en forme de cylindre creux, destinée à empêcher les condensations dans le tube même.

Une pince thermoélectrique en platine, platine rhodié, reliée à un galvanomètre de précision Chauvin et Arnoux et protégée par une mince gaine de quartz, pénètre dans le catalyseur jusqu'à 1 cm. de profondeur.

L'appareil étant mis en fonctionnement, le catalyseur est porté à une certaine température par l'effet du chauffage extérieur et par le dégagement de chaleur dû à la réaction (le trajet des gaz est alors *a b c' s g i j l m*) ; on agit sur les flammes de la grille jusqu'à ce que l'indication pyrométrique voulue soit réalisée.

Mise en place du catalyseur et modification de sa surface. — Si l'on se reporte au travail déjà cité *(Bull. Soc. chim.* (4), t. **25**,

p. 505-506), où le platine a été étudié sous forme de lames polies ondulées ou froissées, de fils de diamètres décroissants, puis de mousse, on constate que l'augmentation de la courbure de la surface catalysante a une influence nettement défavorable et que si les lames polies froissées ont permis d'obtenir, entre de larges limites de température et de titre en ammoniac, des rendements voisins de 95 0/0, il a été impossible avec la mousse de platine d'atteindre 80 0/0 sauf pour des titres très faibles correspondant à des mélanges gazeux inutilisés dans la pratique.

Ces cas extrêmes de forme du catalyseur ont été expérimentés dans le cas du palladium, mais de façon à éviter, lors de la comparaison des résultats obtenus, les difficultés éprouvées à propos du platine du fait de changements dans la durée de contact ou dans la distribution du métal à l'intérieur du tube.

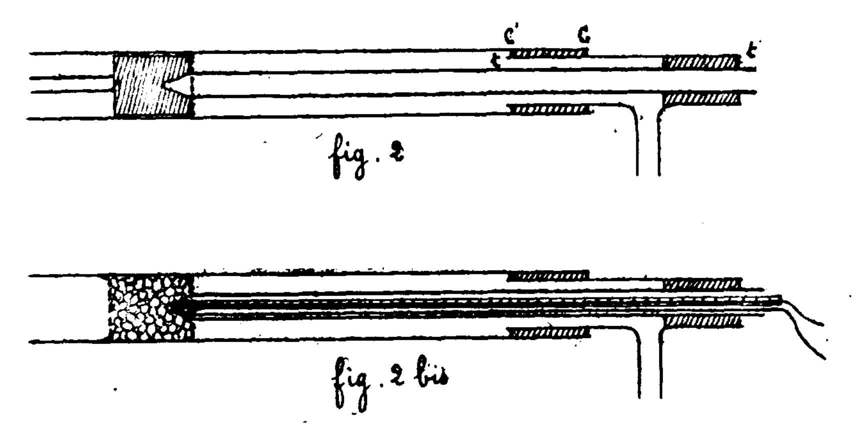


fig. 2

fig. 2 bis

Tous les essais ont porté sur un même échantillon de feuilles de palladium pur de $0^{mm},01$ d'épaisseur, découpées en bandelettes de $0^{cm},33$ sur 12 cm., puis froissées en boulettes de 7 mm. de diamètre moyen.

Le tube-laboratoire CD étant muni du bouchon annulaire CC' et du tube de verre *tt'* portant la gaine extérieure du couple thermo-électrique (*fig. 2*), un disque de palladium de $0^{mm},01$ d'épaisseur, perforé de nombreux trous, a été d'abord fortement poussé contre cette gaine de quartz à l'aide d'un bouchon fixé à une tige de verre et creusé à sa partie antérieure, suivant son axe, d'un trou profond de 1 cm. environ; la lame métallique étant ainsi solidement fixée dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes de quartz et le tube-laboratoire étant tenu verticalement, l'extrémité D vers le haut, les boulettes ont été régulièrement réparties autour puis au-dessus de l'extrémité conique du tube intérieur et immobilisées à l'aide d'un second disque de palladium semblable au premier (*fig. 2 bis*) :

Le catalyseur ainsi constitué pesait $1^{gr},93$ et occupait une longueur de $1^{cm},8$, sa section étant approximativement de $2^{cm2},70$.

Le tube-laboratoire est parcouru pendant les périodes d'échauf-

fement et de refroidissement par un courant de gaz carbonique qui emprunte le trajet *hg* CD *ijj'*; on évite ainsi les conséquences d'une modification superficielle produite par l'oxydation temporaire du palladium. Le mélange d'air et d'ammoniac n'est introduit que lorsque la température a atteint à peu près la valeur voulue.

La surface métallique, qui était initialement polie, perd son éclat dès le début de l'action catalytique et présente à froid un aspect blanc mat.

Avant d'effectuer une deuxième série d'essais, elle est soumise à des alternatives de formation et de destruction d'oxyde réalisées en portant à vingt reprises le catalyseur de la température ambiante à 800°, le tube CD étant parcouru par un courant d'air pendant les quarante minutes que dure l'échauffement ou le refroidissement; elle est devenue grenue et gris terne.

Enfin, le catalyseur est encore plus profondément modifié, en vue d'une troisième série d'expériences, par vingt nouvelles alternatives d'échauffement et de refroidissement dans l'air; il est devenu extrêmement friable et de la mousse de palladium s'en détache par endroits.

Résultats.

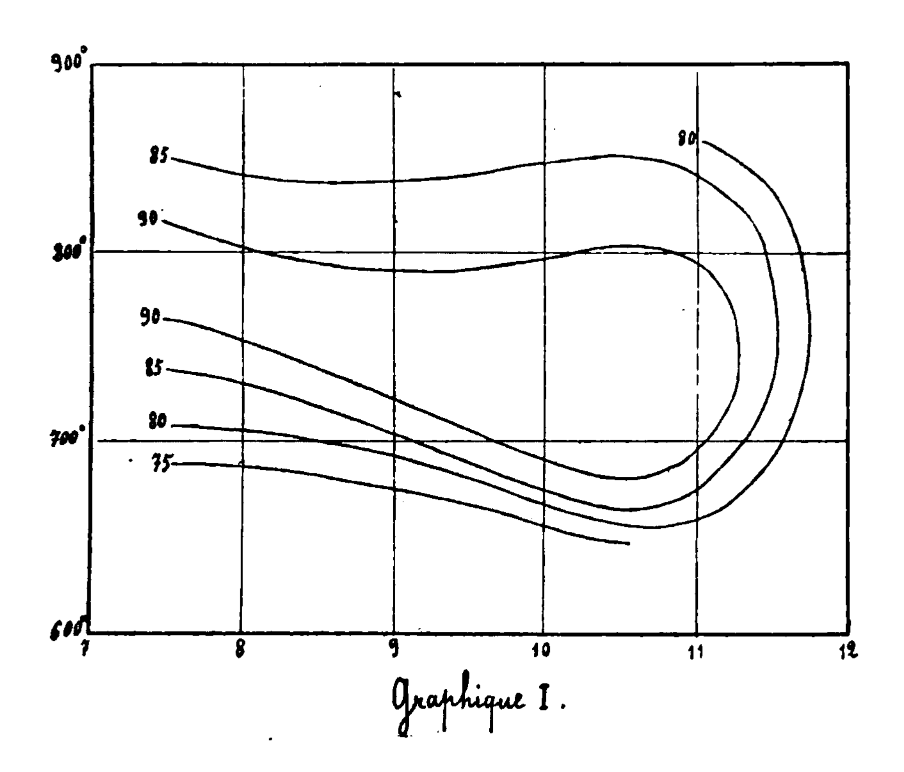
Dans les trois tableaux suivants *t* représente la température centigrade lue au galvanomètre pyrométrique, T et R désignent respectivement le pourcentage en volume de l'ammoniac dans le mélange gazeux et le rendement en azote oxydé défini comme il a été dit plus haut; le pourcentage de l'ammoniac inaltéré recueilli n'a jamais atteint 0,4 au cours des présentes expériences; celles-ci sont inscrites dans l'ordre où elles ont été effectuées.

Première série d'expériences.

TABLEAU I.

t.	T.	R.	*t.*	T.	R.
	Pour 100	Pour 100		Pour 100	Pour 100
743°	8.62	91.4	851°	11.08	81.1
819	8.00	87.6	677	10.40	89.5
778	8.19	91.8	696	9.87	90.3
808	7.47	91.1	656	11.15	78.8
737	7.81	86.0	785	10.93	91.3
844	8.84	84.3	731	11.10	92.2
798	9.43	89.4	802	9.74	88.9
796	10.05	90.0	646	10.10	71.7
748	10.42	91.9	699	7.71	79.5
713	11.24	88.7	636	8.26	62.7
760	11.73	80.5	728	9.18	90.9
790	11.27	86.6	»	»	»

Chaque tableau est accompagné d'un réseau de courbes obtenu en portant en abscisses les valeurs de T et en ordonnées celles de *t*, inscrivant les rendements à côté des points figuratifs correspondants et adoptant pour chaque courbe d'égal rendement le tracé le plus probable ; pour plus de clarté, les courbes seules ont été conservées dans les graphiques.



Graphique I.

Ainsi qu'il a été dit, il n'est pas touché au catalyseur avant la fin des expériences. Avant la deuxième et la troisième série d'essais, le tube CD est simplement ouvert en D pour permettre de constater qu'il ne s'y est pas affaissé.

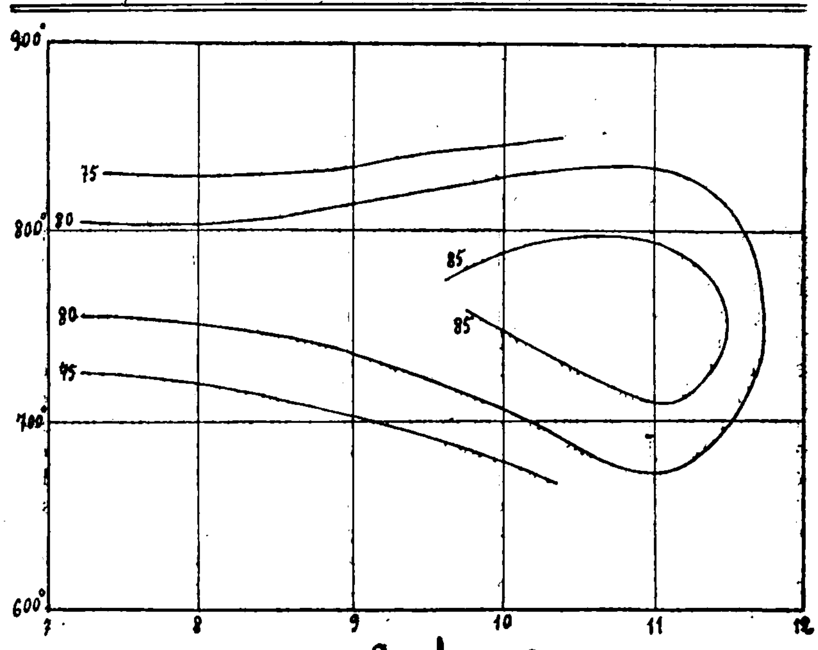
Les changements de structure mentionnés plus haut ont été observés sur un échantillon de palladium pris dans les mêmes feuilles que l'échantillon étudié et traité de la même façon : l'action du mélange d'air et d'ammoniac n'eut au début d'autre effet que de dépolir le métal et parut par la suite ne rien ajouter aux importantes altérations causées par les alternatives d'échauffement et de refroidissement dans l'air ; une modification progressive notable, imputable à ce mélange, se serait d'ailleurs traduite par l'impossibilité du tracé des courbes de chaque graphique.

Les deux échantillons, comparés lors du démontage du tube-laboratoire, présentaient le même aspect poussiéreux.

Deuxième série d'expériences.

TABLEAU II.

t.		.	t.	T.	R.
	Pour 100	Pour 100		Pour 100	Pour 100
777°	8.33	83.2	838°	10.12	77.6
702	9.19	76.0	832	8.83	75.1
796	9.38	82.7	667	10.17	74.7
746	9.80	83.9	773	8.11	81.8
781	9.90	85.6	753	8.22	80.3
774	9.66	85.0	705	8.19	57.5
740	10.61	87.3	676	8.25	43.5
767	10.88	88.3	820	8.56	77.3
708	10 41	82 9	665	9.08	35.4
822	10.53	83.2	635	9.78	28.7
834	11.05	80.0	836	7.57	74.7
792	11.27	84.6	744	7.41	78.0
749	11.25	87.8	817	7.17	77.5
770	11.73	79.8	712	8.12	73.4
698	11.61	79.2	803	8.36	81.2
711	11.22	84.7	789	7.75	81.9
681	10.97	81.2	832	8.21	74.9
820	9.57	80.5	726	10.97	87.1
851	9.80	73.9	817	8.41	77.7

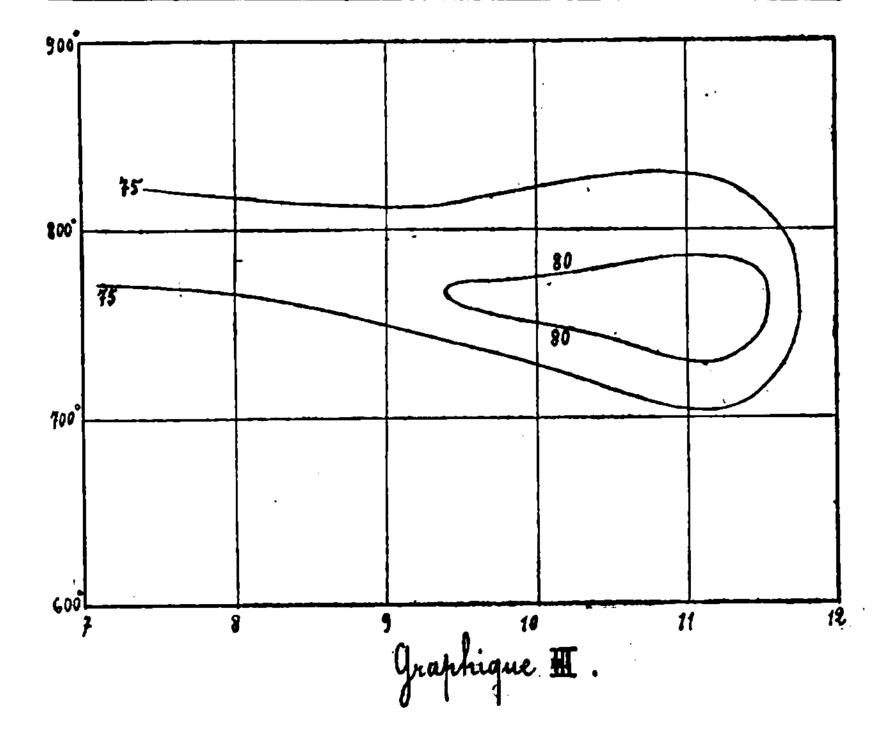


Graphique II

Troisième série d'expériences.

TABLEAU III.

t.	T.	R.	*t.*	T.	R.
	Pour 100	Pour 100		Pour 100	Pour 100
768°	9.08	79.2	788°	8.29	78.0
817	7.66	75.1	824	11.21	75.2
828	9.82	74.5	765	9.26	78.5
818	10.57	77.0	719	10.39	81.3
776	9.14	79.8	794	11.20	79.5
697	11.19	74.7	727	7.22	53.2
774	7.06	76.2	770	9.47	81.9
751	11.70	77.8	771	9.94	80.8
767	9.37	80.5	763	11.51	80.4
752	8.87	75.0	»	»	»



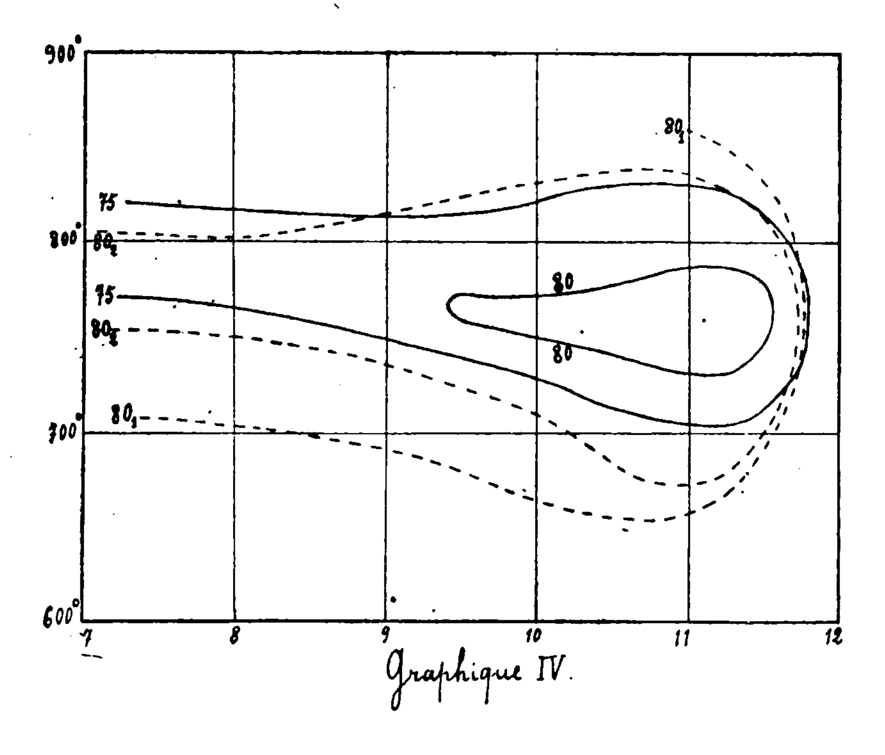
Graphique III.

Conclusions.

1° La forme des courbes qui traduisent l'une quelconque des séries de résultats montre qu'il existe au point de vue du rende-

ment un intervalle optimum et pour la température et pour le titre en ammoniac; néanmoins, la limite inférieure n'est nettement accusée pour le dernier facteur que par le relèvement à gauche de la partie inférieure des courbes. Pour un état donné de la surface du métal, la température est en somme le facteur prédominant, l'influence du titre ne se faisant fortement sentir que lorsque l'ammoniac figure pour plus de 11 0/0 en volume dans le mélange gazeux.

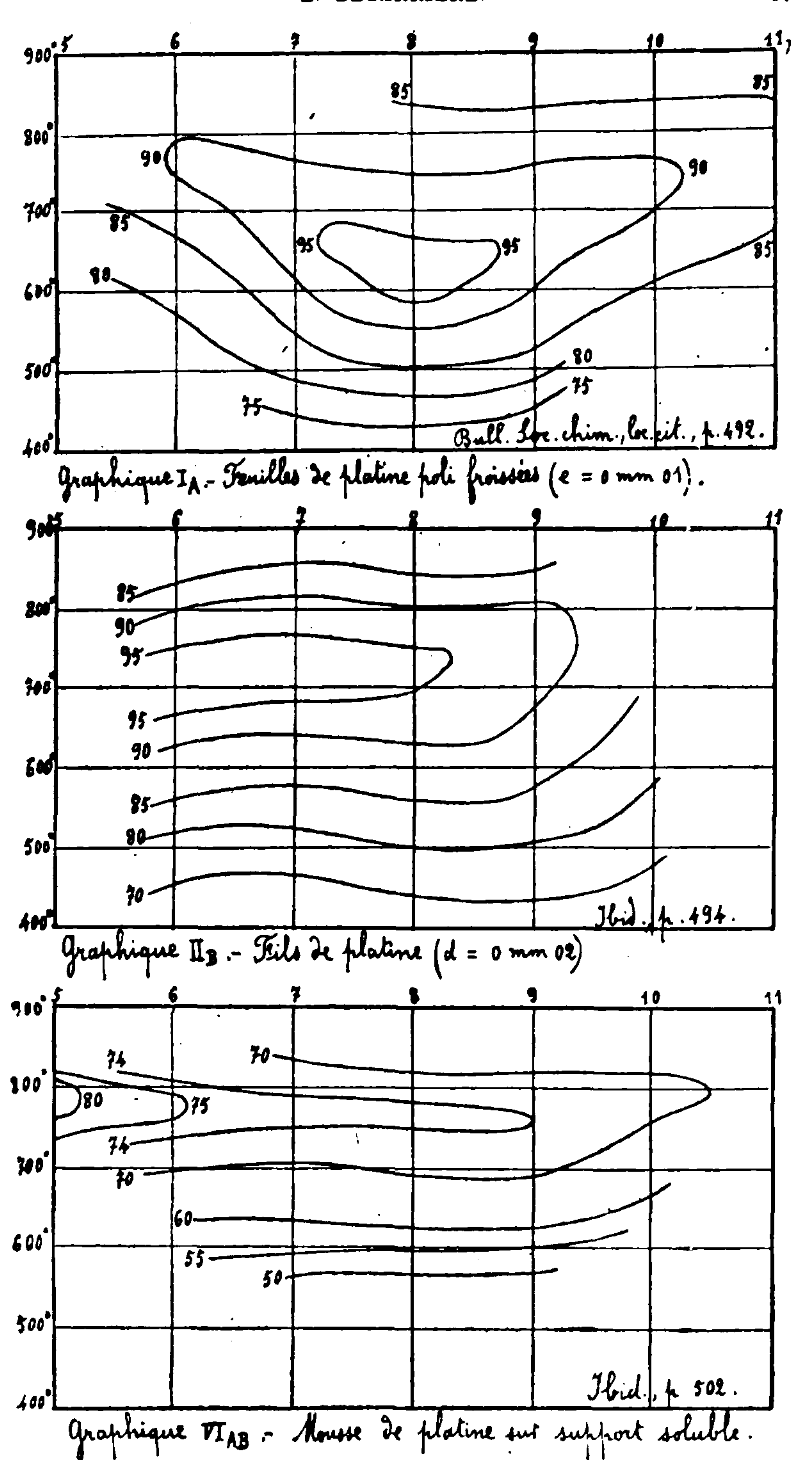
2° Si l'on compare entre eux les différents graphiques, de façon à se rendre compte du rôle de la structure superficielle du palladium, on observe, quand on passe de la première série d'essais à la seconde, puis à la troisième, une dépréciation notable du rendement pour n'importe quel couple de valeurs du titre et de la température; cette comparaison se fait plus aisément sur le graphique IV obtenu en répétant dans le graphique III les courbes de rendement 80 0/0 du premier et du second, courbes en traits discontinus marquées 80_1 et 80_2.



Graphique IV.

La température la plus favorable reste à peu près la même et l'intervalle optimum de titre en ammoniac se resserre beaucoup plus par élévation de sa limite inférieure que par abaissement de sa limite supérieure.

3° Si l'on se reporte au cas de la catalyse par le platine (graphiques I_A, II_B, VI_{AB}), on aperçoit de suite combien les effets des trois facteurs précédents, température, composition du mélange



Graphique I_A.- Feuilles de platine poli froissées (e = 0 mm 01).

Graphique II_B.- Fils de platine (d = 0 mm 02)

Graphique VI_{AB} - Mousse de platine sur support soluble.

gazeux, forme de la surface sont sous la dépendance de la nature du métal.

Sans doute si l'on passe du graphique I_A au graphique VI_{AB} relatifs, le premier, aux boulettes faites de feuilles de platine froissées, le second, à la mousse de platine, ou du graphique I au graphique III, on observe dans les deux cas une diminution rapide du rendement aux températures inférieures à la température optima et d'autre part, les deux métaux, considérés soit sous forme de feuilles froissées (graphiques I et I_A) soit sous forme de mousse (graphiques III et VI_{AB}) semblent se comporter à peu près de même vers 830-850°. Mais le palladium, au cours de la première série d'essais, n'a permis d'atteindre que vers 650-700° des rendements obtenus au-dessous de 450° avec le platine poli; la température la plus favorable est alors comprise entre 740 et 780° pour le premier métal, tandis qu'elle n'est que de 630° environ pour le second qui, d'ailleurs, donne des rendements supérieurs, 95 0/0 et plus au lieu de 92 (fait peut-être attribuable à ce que le palladium seul est dépoli dès le début de l'action catalytique).

Vis-à-vis des forts titres, le palladium est bien plus tolérant que le platine, et cette différence, dont on se rend compte aisément en considérant les parties les plus à droite des courbes de rendement 90 des graphiques I et I_A et celles des courbes de rendement 80 des graphiques III et VI_{AB}, ressort surtout de façon frappante de la considération des deux derniers graphiques.

Les modifications de la structure superficielle du catalyseur n'influent pas de même dans les deux cas : l'augmentation du rayon de courbure déplace très rapidement l'optimum du titre en ammoniac de 8 0/0 vers moins de 5 0/0 dans le cas du platine et le laisse vers 10,5 — 11 0/0 dans le cas du palladium; elle élève en même temps pour le premier métal de 630° à 775–780° la température la plus favorable qui reste 760° environ pour le second.

En résumé, à la vitesse de passage expérimentée, le palladium en feuilles polies montre une très grande activité catalytique à température suffisamment haute et possède sur le platine l'avantage de fournir des rendements surpassant 90 0/0 pour des titres pouvant atteindre et même dépasser 11 0/0; mais, indépendamment de son prix élevé et de son infériorité vis-à-vis du platine en ce qui concerne les valeurs maxima du rendement, il présente l'inconvénient de se mettre, en cas d'oxydation temporaire, sous une forme friable et médiocrement active.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 7. — Sur la nature du « celloïsobiose »

par M. Gabriel BERTRAND et Mlle S. BENOIST.

(8.11.1923.)

Quand on traite la cellulose par l'anhydride acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique et qu'on précipite le produit de la réaction par l'eau froide, on obtient un mélange d'acétates duquel

Skraup et König ont réussi à retirer, après saponification, un disaccharide réducteur : le celkobiose ou cellose. Nous avons montré tout récemment que ce précipité renferme aussi l'acétate d'un trisaccharide réducteur, intermédiaire entre la cellulose et le cellose, et nous avons appelé ce sucre procellose (1).

Or, en étudiant de leur côté le mélange d'acétates précipité après l'acétolyse de la cellulose, Ost et Prosiegel ont séparé, notamment de la partie soluble dans l'éther, une petite proportion d'un sucre inconnu qui leur a semblé être un isomère du cellose. Ils ont étudié et fait connaître ce sucre (2), ainsi que Ost et Knoth (3), sous le nom de celloïsobiose.

Etant donnée l'expérience que nous avons à présent de la question, nous ne croyons pas qu'il s'agisse d'un disaccharide nouveau, ni même d'une espèce chimique pure. Le celloïsobiose ressemble, par toutes ses propriétés, à de nombreuses portions intermédiaires recueillies au cours des fractionnements qui nous ont conduits à la découverte du procellose, et qui n'étaient autres que des mélanges de cellose et du trisaccharide. Comme ces mélanges, il présente un pouvoir rotatoire et un pouvoir réducteur compris entre ceux des deux sucres purs, avec un point de fusion variable d'un échantillon à un autre. Le tableau ci-dessous permet de comparer facilement les caractères du soi-disant celloïsobiose, d'une part, avec ceux du procellose et du cellose, d'autre part, avec ceux des portions que nous avons recueillies dans nos fractionnements :

		Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$	Pouvoir réducteur en glucose 0/0	Point de fusion
Procellose		+ 22°8	51.1	+ 210°
Celloisobiose		+ 24°6	63.2	+ 165-195°
Portions intermédiaires	de	+ 24°0	56.0	+ 178°
	à	+ 29°0	64.0	+ 195°
Cellose		+ 34°0	69.7	+ 253°

C'est évidemment à cause de la difficulté qu'il y avait à séparer complètement le procellose du cellose que, malgré la peine qu'ils se sont donnée, Ost et Prosiegel, puis Ost et Knoth, ne sont pas parvenus à obtenir une espèce chimique pure. Maintenant que les propriétés des deux sucres sont connues, la séparation est plus facile, mais elle demande encore de nombreuses opérations et beaucoup de temps.

Voici comment nous avons acquis la certitude que les portions intermédiaires recueillies dans nos fractionnements étaient des mélanges et comment nous en avons extrait, à l'état de pureté, une partie du procellose qui s'y trouvait contenu.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923; t. **33**, p. 1451. Dans ce mémoire, page 1455, ligne 5, lire : un demi au lieu de : un 1/2; page 1456, ligne 30, lire centièmes au lieu de cm. et page 1459, lire : cellulose au lieu de cellose.

(2) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1920, t. **1**, p. 100.

(3) *Cellulosechemie*, 1922, t. **3**, p. 25.

Après quelques expériences d'orientation, nous avons soumis les portions pulvérisées à des épuisements méthodiques par l'alcool à 70 0/0, à la température ordinaire, jusqu'à solubilité constante. De 3 à 5 grammes de substance étaient agités continuellement dans un flacon bouché avec 50 centimètres cubes d'alcool, pendant 24 heures, à l'aide d'un moulin hydraulique. La solution saturée était décantée après repos, remplacée par du nouvel alcool, le tout soumis à l'agitation pendant 24 heures, et ainsi de suite, autant de fois que cela était nécessaire. C'est ainsi que nous avons obtenu, par exemple, avec une des portions :

Numéros des épuisements	Températures observées	Solubilités dans 100 cc.
		gr
1	+ 18°	0,56
2	+ 18	0,51
3	+ 20	0,31
4	+ 17	0,12
5	+ 18	0,12
6	+ 18	0,12

Lorsque la solubilité constante était atteinte, on séparait et on desséchait la partie non dissoute, et on prenait le point de fusion, le pouvoir réducteur, avant et après hydrolyse : les résultats montraient, comme la solubilité, que l'on avait affaire à du procellose. Il n'y avait donc plus qu'à réunir toutes les parties dont la solubilité constante dans l'alcool à 70° était de 0gr,12 pour 100 (1) et à les purifier, comme nous l'avons déjà indiqué, par une recristallisation dans l'alcool à 85 centièmes.

N° 8. — La réaction de Schoenbein appliquée à la micro-recherche de l'ion Cu; par MM. H. et R. IMBERT et P. PILGRAIN.

(14.12.1923.)

La réaction bien connue de Schoenbein, pour la recherche de l'acide cyanhydrique, s'effectue en plongeant une bandelette de papier, imprégnée successivement d'une solution étendue de sulfate de cuivre et de teinture récente de résine de gaïac, dans une atmosphère contenant des traces de CNH. Il se produit une coloration bleue Les causes d'erreur sont assez nombreuses : vapeurs nitreuses, vapeurs ammoniacales, etc.

Nous sommes arrivés à l'appliquer, pour déceler du cuivre dans des solutions à 0gr,1, 0gr,01, 0gr,001 de métal par litre, soit dans des solutions à $1/10^4$, $1/10^5$, $1/10^6$.

Chemin faisant, nous avons comparé cette méthode à quelques-unes des réactions colorées des combinaisons cuivriques.

Nous pensons avoir vaincu les difficultés, dès longtemps signalées, que présente la réaction employée ainsi.

(1) Dans les mêmes conditions, le cellose est environ quatre fois et demie plus soluble.

Si, dans 5 à 10 cc. des solutions indiquées, on ajoute quelques gouttes de teinture récente de résine de gaïac, puis, petit à petit, du cyanure de potassium, en solution également étendue, on obtient une coloration bleue, encore très sensible avec la solution à $1/10^6$ de Cu, et même avec une solution 2 fois moins riche, soit à $1/2.10^6$. La couleur n'est plus appréciable si la solution est à $1/10^7$, c'est-à-dire à la richesse de 0gr,0001 par litre.

En employant successivement des quantités croissantes de métal, on peut faire une échelle de teintes, utilisable pour le dosage colorimétrique.

Mais, si l'on veut obtenir des colorations nettes, il ne faut pas perdre de vue que le cyanure, probablement à cause de sa dissociation en CNH et KOH, donne avec la teinture de gaïac une coloration jaune brun, comme les alcalis fixes. La coloration bleue, due au cuivre, passera au vert plus ou moins brun, lorsque CNK sera en excès. La teinte jaune masquera même complètement la coloration bleue si la quantité de Cu est très faible. Il convient donc d'ajouter goutte à goutte une solution étendue de CNK, afin d'éviter un excès de ce sel.

Par contre, si la solution est acide, la coloration bleue apparaîtra seulement lorsque le cyanure aura neutralisé l'excès d'acide. Si cet excès est tel qu'il nécessite un volume un peu élevé de la solution de cyanure, la coloration due au Cu pourra ne plus être perceptible.

Du reste, la coloration bleue étant produite, il est facile de voir qu'elle disparaît par addition d'un acide minéral.

Ces considérations nous ont amenés à fixer comme suit la conduite de l'opération : Dans un tube, on place 5 à 10 cc. de la solution cuivrique neutre; on ajoute 3 à 4 gouttes de teinture récente de résine de gaïac, puis, avec un tube effilé, quelques gouttes d'une solution à 1gr,50 pour 1.000 cc. de cyanure.

Si le milieu est trop acide, il vaut mieux opérer avec une solution à 15 gr. pour 1.000.

On obtient ainsi une coloration bleue très nette avec la solution à $1/10^6$, et même avec cette solution dédoublée, c'est-à-dire avec une solution contenant 0gr,0005 par litre, soit à $1/2.10^6$. Elle n'est plus perceptible avec une solution à 0,0001, soit à $1/10^7$.

Nous avons comparé cette sensibilité à celle d'autres réactions colorées.

La coloration bleue produite par l'ammoniaque, la coloration rouge due au ferrocyanure de potassium, la coloration jaune de l'iodure, ne se sont montrées perceptibles que pour des solutions extrêmes de $1/10^5$, soit 0,01 de Cu par litre.

Nous avons essayé aussi la séparation du cuivre de nos solutions par électrolyse. Mais, faute de microbalance et de microburette, pour la livraison desquelles on nous a demandé un délai considérable, nous avons dû chercher une réaction sensible qui nous permît de caractériser qualitativement le cuivre déposé, le cas échéant, sur une petite cathode.

Nous nous sommes servis, comme anode, d'un cylindre de toile de platine de 2 à 2cm,5 de diamètre et de 3 à 4 cm. de haut et d'une

cathode constituée par une bande de la même toile de 3 à 4 cm. de long, sur 2 à 3 millim de large. Le tout était placé dans un tube à robinet, ainsi que l'indiquent Fontès et Thivolle, d'après Pregl. L'électrolyse a été conduite en milieu nitrique, en opérant sur 10 cc. de liquide, additionnés de 6 à 8 gouttes d'acide nitrique concentré, puis d'acide sulfurique, en quantité suffisante pour avoir une intensité de 0,5 à 0,7 ampère sous une différeuce de potentiel de 2 à 3 volts.

A défaut d'instrument de mesure, pour vérifier si du métal se déposait sur la cathode dans les conditions d'expérience où nous nous plaçions, celle-ci, après lavage eu courant coutinu, était plongée dans quelques gouttes de réactif molybdique, indiqué par les auteurs déjà cités. Pour la moindre trace de Cu, la cathode donne dans ce réactif une coloration bleue, extrêmement sensible.

En électrolysant ainsi, pendant 15 minutes, 10 cc. de la solution de Cu à 0,01 par litre, c'est-à-dire en opérant sur 0gr,0001 de métal, on perçoit sur la cathode une très faible coloration rouge, et le réactif molybdique est nettement réduit.

Avec 10 cc. de la solution de Cu à 0,001 par litre, soit avec 0gr,00001 de métal, la cathode est sans action sur le réactif si l'électrolyse ne dure que 15 minutes, mais, en la prolongeant pendant 45 à 50 minutes, on obtient une faible réduction du réactif.

Nous regrettons que les moyens dont nous disposons pour le moment ne nous aient pas permis de serrer de plus près les données numériques. Quoiqu'il en soit, nous avons pu contrôler ainsi les résultats obtenus par la réaction de Schoenbein.

En possession de ces conditions d'expérience, nous avons essayé la recherche du cuivre : 1° dans l'eau distillée; 2° dans des légumes de conserve reverdis au cuivre; 3° dans du sang.

Eau distillée. — L'eau distillée du Laboratoire, obtenue avec un alambic en cuivre, ne donne que des résultats négatifs, soit par la réaction de Schoenbein, soit par l'électrolyse.

Le distillat de cette eau, redistillée dans un appareil en verre, permet de faire les mêmes constatations. Mais le résidu de cette distillation (250 cc. pour 6 litres) donne nettement la réaction bleue, et la cathode, après électrolyse de l'eau dans les conditions indiquées, réduit le réactif molybdique. Le cuivre s'est donc accumulé dans le résidu de façon à ce que la quantité y soit au moins égale à 0gr,000005 pour 10 cc., soit 0,0005 par litre

En raison des nombreuses causes qui peuvent déterminer le bleuissement de la teinture de gaïac, et de la possibilité de l'introduction accidentelle du cuivre par les appareils de chauffage, nous avons dû prendre, pour rechercher le cuivre dans des haricots de conserve et dans du sang, des précautions spéciales :

Un poids déterminé de substance a été détruit, dans un ballon à long col, par un mélange d'acide azotique et sulfurique purs. L'eau employée, les réactifs ont été spécialement purifiés en vue d'éviter la présence du cuivre; toutes les opérations, évaporations, dessiccations ont été faites sur un B.-M. en fonte, avec rondelles de porcelaine, à l'abri de toute contamination possible par le cuivre des brûleurs. Il a fallu, en outre, éviter que les liquides à essayer

contiennent des agents de bleuissement, vapeurs nitreuses, oxydants, tels que les sels ferriques ou ammoniaque et sels ammoniacaux, qui, par la potasse provenant de la dissociation du cyanure, donnent de l'ammoniaque.

Un excès d'acide, pourvu qu'il soit faible, n'a que l'inconvénient d'exiger une quantité un peu plus élevée de solution de cyanure.

Par suite, la matière étant détruite par le mélange azoto-sulfurique dans un ballon à long col, l'évaporation de l'acide sulfurique est poussée jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs blanches. Le liquide est repris par l'eau distillée; il reste, en général, un produit blanc formé surtout de sulfate de chaux. Pour oxyder le fer, quelques gouttes d'acide azotique sont ajoutées au liquide; par addition d'un peu d'ammoniaque concentrée, on passe en milieu ammoniacal, où le cuivre reste en dissolution, tandis que fer et aluminium sont précipités. Après filtration, le liquide est rendu légèrement acide par quelques gouttes d'acide sulfurique à 1/10, évaporé à siccité au B.-M , et légèrement calciné dans un four à moufle, réglé de façon à chasser les sels ammoniacaux et l'excès d'acide sulfurique. Lorsque la capsule n'émet plus de vapeurs, le résidu est repris par de l'eau distillée, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique décinormal, afin de dissoudre l'oxyde de cuivre formé le cas échéant. Sur ce liquide porté d'abord à un volume déterminé on peut alors faire la recherche du cuivre par la teinture de gaïac et l'électrolyse.

Haricots reverdis au cuivre. — L'opération a été conduite comme il vient d'être indiqué; mais, en l'espèce, nous avons aussi recherché le métal en partant des cendres obtenues directement au four à moufle. Il va sans dire qu'au cours de telles opérations, au moment de l'addition de l'ammoniaque, le cuivre a été décelé par la coloration bleue des liquides. Nous avons néanmoins essayé d'en déterminer la quantité colorimétriquement, soit avec l'ammoniaque, soit avec le ferrocyanure, soit par la teinture de gaïac. Les résultats ont été très comparables. Nous opérions généralement sur 1gr,90 de haricots desséchés, ou les cendres de 1gr,90, qui d'après nos expériences correspondaient à 50 gr. de haricots égouttés.

Cu dans le sang. — C'est sur 50 gr. de sang d'abattoir, sans indication d'origine, que nous avons effectué les recherches ci-après. Dans l'ignorance où nous étions de la présence ou de l'absence du cuivre dans cette matière, nous avons fait l'opération en double : 1° sur 50 gr. de sang; 2° sur 50 gr. de sang additionnés de 0,0005 de Cu, soit 5 cc. de la solution de métal à 0gr,1 par litre. Nous avons suivi toutes les indications précédentes, pour éviter l'introduction accidentelle du cuivre durant les opérations. Les résidus de chaque fin d'opération ont été portés à 50 cc., de telle sorte que chaque cc. représentait 1 gramme de sang.

Dans le sang, qui avait reçu du cuivre, nous avons retrouvé le métal par les deux méthodes et en quantité très voisine de la quantité théorique.

L'électrolyse de 10 cc. du produit provenant du sang normal,

poursuivie pendant 50 minutes, ne nous a pas permis de déceler la moindre réduction du réactif molybdique par la cathode.

Ce même volume de liquide, additionné de 4 gouttes de teinture de gaïac et goutte à goutte de la solution de cyanure de potassium, a donné une coloration bleue, dont l'intensité était voisine de celle fournie par 1/100 de milligramme de cuivre.

Nous nous proposons de poursuivre ces recherches.

N° 9. — Aluminium industriel; par L. BERTIAUX.

(23.11.1923.)

Éléments dosés.

Silicium, plomb, cuivre, manganèse, fer, zinc, nickel, cobalt, magnésium, sodium, carbone, soufre, azote. Exceptionnellement : étain.

NOTA. — Avant de procéder à l'analyse, le métal est débarrassé des matières grasses et des parcelles de fer provenant de l'outil qui a servi à prélever l'échantillon.

Le dégraissage se fait à l'éther: après séchage à 100°, les parcelles de fer sont séparées à l'aide d'un fort aimant ou d'un électro-aimant.

Dosage du silicium.

Dans une capsule en porcelaine de 1 litre, recouverte d'un entonnoir renversé, attaquer 5 gr. de métal par un mélange (1) constitué par : 50 cc. d'eau, 25 cc. d'acide sulfurique à 66° Bé, 20 cc. d'acide nitrique à 36° Bé et 60 cc. d'acide chlorhydrique à 22° Bé, après avoir recouvert le métal d'une quantité d'eau suffisante pour que l'attaque soit modérée.

Chauffer pour parfaire l'attaque; ajouter 30 cc. d'acide sulfurique à 50 0/0; mélanger avec l'agitateur, puis évaporer en veilleuse (après avoir éliminé l'entonnoir) jusqu'à dessiccation du sulfate d'alumine formé; chauffer plus fortement jusqu'à apparition de fumées abondantes d'acide sulfurique.

Laisser refroidir; reprendre par 200 cc. d'eau; chauffer jusqu'à dissolution complète du sulfate d'aluminium; filtrer, laver avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 et recevoir les eaux filtrées et de lavage dans un verre à électrolyse (2). Résidu A. Liqueur B.

(1) D'après James Otis HANDY, *J. Am. chem. Soc.*, 1896, p. 766. Ce mélange oxydant prévient les pertes, à l'état d'hydrogène silicié du silicium combiné ; il doit être préparé en ajoutant les réactifs dans l'ordre indiqué.

(2) A froid, la filtration et les lavages sont souvent très lents; à chaud, le sulfate de plomb, s'il y en a, peut se dissoudre en partie. Nous préférons faire la filtration et les lavages à chaud, faire refroidir ensuite la solution filtrée et, si celle-ci contient un précipité de sulfate de plomb, nous la filtrons à froid sur un filtre à grains serrés.

Si l'aluminium contient du plomb, celui-ci se trouve entièrement à l'état de sulfate avec le résidu de silice; on le sépare de la façon suivante :

Traiter le résidu A dans la capsule et sur le filtre (1) avec de l'acide chlorhydrique à 22° Bé étendu de son volume d'eau et bouillant, puis laver à l'eau bouillante. Faire passer complètement le résidu adhérent encore à la capsule, sur le filtre, en s'aidant d'un policeman (2), et continuer les lavages à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide. Résidu; A'; liqueur C.

Le résidu A' contient tout le silicium; la majeure partie se trouve à l'état de silice; il peut contenir encore de petites quantités de sels d'aluminium. On le traite de la façon suivante :

Calciner dans un creuset de platine, puis fondre avec quelques grammes de carbonate sodico-potassique; chauffer avec précaution jusqu'à fusion tranquille (3). Dissoudre la masse fondue avec de l'eau; acidifier avec l'acide chlorhydrique, puis évaporer à sec à la température du bain-marie; reprendre par de l'eau, évaporer de nouveau à sec à la température du bain-marie, puis mettre à sécher dans une étuve maintenue à 100-105° pendant une 1/2 heure.

Reprendre par de l'eau et 5 cc. d'acide chlorhydrique à 22° Bé, chauffer pour dissoudre les sels solubles; filtrer, faire passer toute la silice sur le filtre, en s'aidant du policeman, et laver à l'eau chaude jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus trace de chlore.

La silice (4), est enfin calcinée dans un creuset de platine :

$$SiO^2 \times 0.4667 = Si$$

S'assurer de la pureté de la silice par un traitement à l'acide fluorhydrique (quelques cc.) (5) en présence d'acide sulfurique (quelques gouttes d'acide à 50 0/0). Après évaporation à sec et calcination, le creuset ne doit pas contenir de résidu. S'il en était autrement, il faudrait retrancher le poids du résidu de celui de la silice trouvée précédemment, ou bien encore doser la silice volatilisée, par perte de poids.

(1) Dans le cas où on opère à chaud pour la filtration du silicium et du sulfate de plomb et lavages du résidu A, il faudrait, si la liqueur filtrée refroidie laissait voir un précipité, traiter ce précipité après filtration, en même temps que le résidu A par l'acide chlorhydrique et joindre les eaux chlorhydriques à celles provenant du traitement du résidu A.

(2) Baguette de verre munie d'un bout de caoutchouc épais.

(3) Après avoir recouvert le creuset de son couvercle.

(4) On peut éviter la dessiccation préalable de la silice si l'on a soin de plier convenablement son filtre de façon à bien envelopper la silice et de la chauffer ainsi à l'entrée du moufle jusqu'à carbonisation du papier filtre.

(5) HF ne donnant pas de résidu après évaporation, en présence de SO^4H^2, et calcination.

Dosage du plomb.

Il n'y a généralement pas de plomb dans les aluminiums purs; on s'en assure par l'une des deux méthodes suivantes :

1re méthode. — La liqueur C contenant tout le plomb est neutralisée par l'ammoniaque en léger excès, puis additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Filtrer; laver avec une solution d'acide sulfhydrique. S'il n'y a pas de précipité noir de sulfure de plomb on peut conclure à l'absence de plomb.

S'il s'est formé un précipité noir, filtrer, laver, jusqu'à élimination complète des chlorures, puis traiter le sulfure de plomb de la façon suivante :

Dans le verre même où s'est effectuée la précipitation, mettre le filtre et son contenu; verser sur les parois du verre 100 cc. de nitrate de cuivre (1), puis 40 cc. d'ammoniaque à 22° Bé; agiter. Ajouter encore 80 cc. d'acide nitrique à 36° Bé (2); agiter de nouveau et faire bouillir pendant une 1/2 heure à douce ébullition, après avoir recouvert le vase d'un verre de montre. Filtrer, laver à l'eau bouillante; étendre à 300 cc. et soumettre à l'électrolyse $I = 0,3$ amp. pendant la nuit; $I = 1$ amp. pendant le jour.

Le plomb se dépose à l'anode à l'état de peroxyde (3) :

$$PbO^2 \times 0.853 = Pb$$

2e méthode. — La liqueur C est évaporée à sec en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique; pousser l'évaporation jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique libre et laisser refroidir.

Reprendre le résidu par 100 cc. (1) de nitrate de cuivre, 40 cc. d'ammoniaque à 22° Bé et 80 cc. d'acide nitrique à 36° Bé, comme nous l'avons dit à la première méthode; faire bouillir à petite ébullition pendant une 1/2 heure, après avoir recouvert le vase d'un verre de montre, étendre à 300 cc. et soumettre à l'électrolyse comme il a déjà été dit.

Dosage du cuivre.

Les eaux filtrées B provenant de la séparation du silicium contiennent tout le cuivre.

Ajouter 5 cc. d'acide nitrique, agiter pour bien mélanger et soumettre à l'électrolyse $I = 1$ amp. pour cuivre.

(1) Solution de nitrate de cuivre obtenue en dissolvant 100 gr. de Cu pur, en gros morceaux (bien exempt de plomb, d'arsenic et d'antimoine), à froid, dans 500 cc. d'acide nitrique à 36° Bé; étendre à 1 litre. Cette solution contient pour 100 cc. : 10 gr. de cuivre à l'état de nitrate et 12 cc. d'acide nitrique à 36° Bé libre.

(2) Dans ces conditions, l'électrolyte contient environ : 10 gr. de cuivre à l'état de nitrate, 40 cc. d'ammoniaque à 22° Bé à l'état de nitrate et 37 cc. d'acide nitrique à 36° Bé libre.

(3) Voir les conditions de lavage du peroxyde de plomb dans L. Bertiaux, Analyse des bronzes, maillechorts et laitons, *Ann. de Chim. Anal.*, 1914, t. 19, p. 6.

Si la quantité de cuivre pesée est très petite, le redissoudre dans l'acide nitrique au 1/4 et faire l'essai colorimétrique en solution ammoniacale en comparant avec des quantités de cuivre connues et traitées dans les mêmes conditions (1).

Les eaux-mères de l'électrolyse du cuivre et les premières eaux de lavage sont concentrées, puis introduites dans une fiole jaugée de 500 cc.; faire refroidir, étendre au trait et bien mélanger. Liqueur D.

Dosage du manganèse.

Le manganèse se dose sur une prise de 100 cc. de la liqueur D (quantité correspondante à 1 gr. de métal).

Le manganèse est oxydé et transformé à l'état d'acide permanganique en présence de nitrate d'argent et de persulfate d'ammoniaque, de la façon suivante :

La prise d'essai est introduite dans une fiole conique de 400-500 cc.; ajouter 5 cc. de la solution de nitrate d'argent à 10 gr. de Ag par litre; neutraliser par l'ammoniaque; revenir acide avec une solution d'acide phosphorique.

Ajouter 20 cc. d'acide phosphorique (2), puis 5 cc. d'une solution de persulfate d'ammoniaque à 25 0/0; étendre à 200-225 cc.; chauffer doucement puis porter à l'ébullition; laisser bouillir pendant 5 minutes; rincer les parois intérieures de la fiole avec un jet de pissette, puis porter de nouveau à l'ébullition pendant une minute.

Doser l'acide permanganique formé avec une solution titrée de sulfate ferreux ou de sel de Mohr dans la solution refroidie, ou mieux encore, dans la solution chaude par l'acide oxalique (3).

Lorsque la quantité de manganèse à doser ne dépasse pas 4 mgr., on peut encore le doser, dans la solution froide, avec une solution titrée d'acide arsénieux (solution contenant $1^{gr},32$ d'acide arsénieux pur par litre; 1 cc. de cette solution correspond à $0^{gr},00014$ de Mn).

Dosage du fer.

Prélever 100 cc. de la liqueur D (quantité correspondante à 1 gr. de métal). Neutraliser par la soude (4); ajouter un excès de 10 cc. de la solution de soude; faire bouillir pendant 5 minutes puis *faire refroidir.*

(1) Si la coloration bleue de la solution de nitrate de cuivre ammoniacale n'était pas franche, il vaudrait mieux la rendre acide avec quelques gouttes d'acide acétique, ajouter quelques gouttes de la solution de ferrocyanure de potassium et comparer la teinte produite par le précipité maintenu en suspension, avec des quantités de cuivre traitées dans les mêmes conditions.

(1) Solution préparée en étendant d'eau l'acide à 60° (300 cc. d'acide à 60° — 700 cc. d'eau).

(2) Dans ce cas, ajouter, avant le dosage à l'acide oxalique, 20 cc. d'acide sulfurique à 50 0/0, et si la quantité de manganèse est très faible, 1 cc. d'une solution saturée à froid de sulfate manganeux.

(3) Solution contenant 180 gr. de soude à l'alcool par litre.

Filtrer le précipité d'hydrates de fer, de nickel et de manganèse et laver à l'eau chaude. Précipité E, liqueur F.

Le précipité E est redissous dans HCl étendu et tiède, en présence de quelques gouttes d'eau oxygénée pure. Ajouter un excès d'ammoniaque, faire bouillir, filtrer et laver à l'eau ammoniacale. Précipité G, liqueur H.

Le précipité G contient tout le fer et le manganèse. Après redissolution dans HCl étendu en présence de quelques gouttes d'eau oxygénée, le fer est dosé par colorimétrie en présence de sulfocyanure d'ammonium, comparativement avec des quantités de fer connues (fer ferrique), traitées dans les mêmes conditions. Si la quantité de manganèse était importante, elle influerait sur le dosage colorimétrique du fer. Pour éviter cet inconvénient, il faudrait ajouter aux types de fer une quantité de manganèse égale à celle contenue dans le fer à doser.

Dosage du zinc.

Dans le cas de l'aluminium pur qui ne peut contenir que de très petites quantités de zinc, on ajoute à la liqueur F (laquelle a été débarrassée du fer, du manganèse et du nickel qu'elle pouvait contenir), 5 cc. d'une solution de sulfure de sodium à 5 0/0. S'il se forme un trouble blanc, on le compare avec des quantités de zinc connues et traitées dans les mêmes conditions.

En présence de quantités notables de zinc, nous employons une adaptation de la méthode dite « américaine » qui consiste à doser le zinc en solution alcaline chaude, en présence d'acide tartrique et de sel ferrique, par le ferrocyanure de potassium (1).

Dosage du nickel et du cobalt.

La liqueur H, débarrassée de fer et de manganèse, est rendue légèrement acide, additionnée d'une solution de diméthylglyoxime (solution aqueuse, saturée à froid (2)); rendre à peine ammoniacal; s'il se produit un précipité, on le dose par colorimétrie en le maintenant en suspension dans la liqueur et en le comparant avec des quantités connues de nickel traitées dans les mêmes conditions; on peut encore filtrer le précipité d'oxime de nickel, le calciner et peser le NiO :

$$NiO \times 0.78582 = Ni$$

Dans la solution filtrée, le cobalt est précipité par la solution de nitrosobétanaphtol et le précipité obtenu, maintenu en suspension, comparé avec des quantités connues de cobalt traitées dans les

(1) La fin de la réaction est reconnue par des touches successives sur l'acide acétique concentré; un excès de ferrocyanure donne dans ces conditions une coloration bleue de ferrocyanure ferrique.

(2) Dissoudre dans 1 litre d'eau bouillante 1 gr. de diméthylglyoxime; ajouter 20 cc. de sulfite de soude, faire refroidir et filtrer.

mêmes conditions. Le précipité de cobalt peut être également filtré, lavé, calciné, pesé à l'état de CoO :

$$CoO \times 0.78667 = Co$$

Pour des quantités notables de nickel et de cobalt, électrolyser la liqueur H en présence de 12gr,5 de sulfate d'ammoniaque et 25 cc. d'ammoniaque libre, pour un volume de 300 cc., I = 1 amp. On obtient ainsi nickel + cobalt.

Dosage du magnésium.

Prélever 100 cc. de liqueur D, ajouter 20 cc. d'une solution d'acide citrique à 50 0/0 (1), 10 cc. d'une solution de phosphate d'ammoniaque (2) à 10 0/0, puis 5 cc. de la solution de chlorure d'ammonium à 25 0/0; mélanger; rendre la solution fortement ammoniacale de façon à ce qu'elle contienne 1/4 de son volume d'ammoniaque à 22° Bé ; agiter pendant quelques minutes et à plusieurs reprises; la laisser ensuite en repos pendant une nuit.

S'il ne s'est pas formé de précipité, on peut conclure à l'absence de magnésium. S'il y a un précipité, filtrer, laver avec de l'eau ammoniacale au 1/4 (3); le redissoudre ensuite dans le moins possible d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; ajouter 10 cc. d'acide citrique, puis 5 cc. de la solution de phosphate d'ammoniaque; rendre la solution fortement ammoniacale de façon qu'elle contienne 1/4 de son volume d'ammoniaque à 22° Bé; agiter pendant quelques minutes et à plusieurs reprises, puis la laisser en repos pendant 12 heures. Cette 2e précipitation doit se faire dans le plus petit volume possible.

Filtrer; laver à l'eau ammoniacale au 1/4 jusqu'à disparition de toute trace de chlore, sécher, calciner et peser.

$$P^2O^7Mg^2 \times 0.21875 = Mg$$

Dosage du sodium, d'après Moissan (4).

Dans une fiole conique attaquer 5 gr. de métal par 200 cc. d'acide nitrique au 1/2 (5), puis évaporer à sec au bain de sable, dans une capsule de platine.

Détacher la masse avec soin, la pulvériser finement dans nn mortier d'agate et, après l'avoir introduite de nouveau dans la capsule de platine, la calciner au rouge naissant, de façon à décomposer le nitrate d'aluminium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs nitreuses; reprendre par de l'eau bouillante, décanter la

(1) En présence d'une quantité notable de manganèse, augmenter la quantité d'acide citrique.

(2) En présence d'une quantité importante de magnésium, augmenter la quantité de phosphate d'ammoniaque.

(3) Solution d'ammoniaque à 22° Bé étendue avec 3 fois son volume d'eau.

(4) MOISSAN. *C. R.* 1895.

(5) Acide nitrique à 36° Bé étendu de son volume d'eau.

solution qui contient le sodium à l'état de nitrate, puis laver plusieurs fois l'alumine à l'eau bouillante.

Toutes les eaux de dissolution et de lavages sont évaporées à sec, puis le résidu sec est repris par de l'eau bouillante.

Filtrer, évaporer à sec à nouveau et répéter ce traitement par trois fois. Ces divers traitements ont pour but d'éliminer l'alumine qui se trouverait encore à l'état de nitrate.

Finalement, traiter par de l'eau bouillante; filtrer, évaporer à sec dans une capsule de platine en présence de sulfate d'ammoniaque, puis calciner au rouge faible :

$$SO^4Na^2 \times 0.3243 = Na$$

En présence de magnésium, il faudrait redissoudre le sulfate de soude avec de l'eau; précipiter la magnésie par l'eau de baryte, filtrer, ajouter du sulfate d'ammoniaque à la solution filtrée, faire bouillir un instant, filtrer le sulfate de baryte formé, évaporer à sec la solution filtrée, calciner et peser SO^4Na^2.

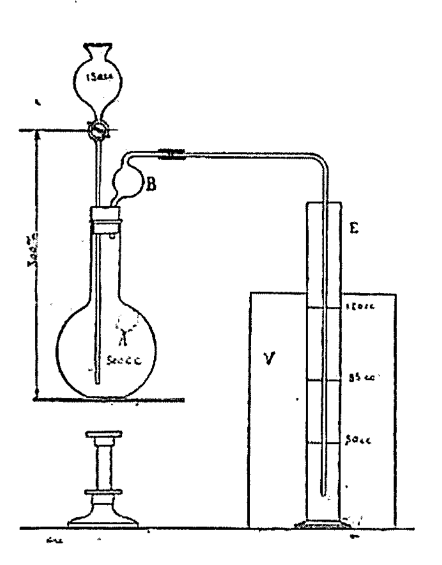
Dosage du carbone.

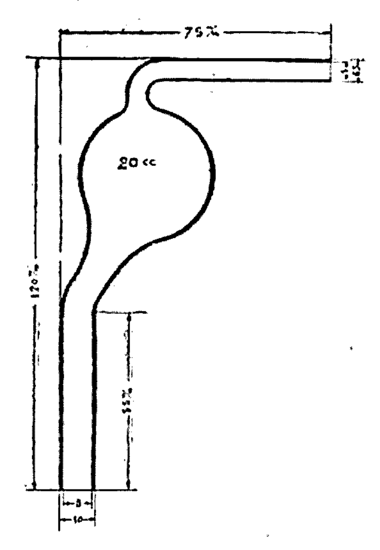
Attaquer 2gr,5 de métal, dans l'appareil de Ledebur, par l'acide sulfochromique et peser l'acide carbonique formé, lequel est recueilli dans des tubes en U contenant de la potasse granulée.

$$CO^2 \times 0.2727 = C$$

Dosage du soufre.

Dans le ballon de l'appareil figuré ici, introduire 5 gr. d'aluminium en copeaux ou en morceaux; ajouter 100 cc. d'eau;





fermer l'appareil et mettre dans l'éprouvette E une solution ammoniacale de nitrate d'argent (mélange constitué par 50 cc. d'ammoniaque à 22° Bé + 50 cc. d'une solution de nitrate neutre d'argent 1 cc. = 0gr,001 Ag).

Par le tube à robinet, introduire 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré. En très peu de temps, l'aluminium est attaqué et le soufre est passé à l'état de H^2S ; vers la fin, chauffer pour parfaire l'attaque, puis faire bouillir un instant pour chasser H^2S qui pourrait rester dans le ballon.

H^2S formé donne avec la solution d'argent un précipité de Ag^2S. Filtrer, laver jusqu'à élimination complète du nitrate d'argent en excès, puis calciner.

Ag trouvé $\times$ 0.1481 = S contenu dans la prise d'essai.

Dosage de l'azote.

L'azote est dosé à l'état d'ammoniaque; celle-ci est reçue dans du réactif de Nessler et dosée par colorimétrie comparativement avec des quantités connues d'ammoniaque.

L'appareil est sensiblement le même que celui de l'appareil indiqué pour le dosage du soufre. L'éprouvette est fermée par un bouchon à 2 trous; par l'un des trous, passe le tube abducteur; par l'autre trou, passe un tube coudé permettant de relier l'appareil à un aspirateur qui aspirera l'hydrogène formé pendant l'opération.

Dans le ballon A muni d'un bouchon à 3 trous, plonge jusqu'au fond un tube coudé à robinet (qui n'est pas figuré) relié avec un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique étendu, ce qui permet de faire passer à travers l'appareil un courant d'air exempt d'ammoniaque vers la fin de l'opération.

Dans le ballon A, introduire 5 gr. d'aluminium; mettre dans l'éprouvette E 50 cc. de liqueur de Nessler; fermer l'appareil, puis faire fonctionner l'aspirateur et ouvrir le tube coudé à robinet, de façon à ne laisser passer l'air que bulle à bulle, s'assurer que l'appareil, fonctionnaut ainsi à blanc, ne donne pas la réaction de l'ammoniaque.

Par l'entonnoir à robinet C introduire dans le ballon A 105 cc. d'une solution de soude à 18 0/0 (bien exempte d'ammoniaque). La réaction, lente au début, devient assez vive. Refroidir au besoin le ballon A avec de l'eau contenue dans une capsule de porcelaine.

Lorsque tout le métal est attaqué, faire bouillir un instant de façon à éliminer les dernières traces d'ammoniaque.

La coloration ou le précipité obtenus dans l'éprouvette E sont dosés colorimétriquement eu maintenant par agitation le précipité en suspension et comparativement avec des quantités d'ammoniaque connues.

Dosage de l'étain.

La solution d'aluminate de soude provenant de l'attaque de l'aluminium pour le dosage de l'azote (1) est neutralisée par l'acide chlorhydrique; ajouter un très léger excès d'acide chlorhydrique, chauffer vers 50-60° et soumettre à l'action de l'hydrogène sulfuré pendant une heure. Filtrer, laver avec une solution de H^2S conte-

(1) Si l'on n'a pas à faire le dosage de l'azote, on attaquera une prise de 5 gr. de métal par la soude et l'on continuera comme il est dit pour le dosage de l'étain.

nant 1 0/0 de sulfate d'ammoniaque, puis calciner le sulfure d'étain dans un creuset (1) ouvert de façon à le transformer en SnO^2.

SnO^2 est fondu avec un peu de soude anhydre dans un creuset d'argent ou de nickel; reprendre par de l'eau; faire bouillir un instant la solution de stannate de soude, faire refroidir, filtrer et laver à l'eau.

Pour de très petites quantités d'étain, faire l'essai colorimétrique au Cupferron; pour cela, rendre la liqueur filtrée légèrement chlorhydrique; ajouter 5 ou 10 cc. de la solution de Cupferron (2), et comparer l'intensité du précipité obtenu avec des quantité d'étain connues et traitées dans les mêmes conditions.

Pour des quantités d'étain notables, rendre la solution de stannate de soude filtrée légèrement acide; ajouter 30 cc. HCl concentré et 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque (3), chauffer pour dissoudre l'oxalate d'ammoniaque, puis electrolyser la solution (maintenue à 40° C) pour Sn, I = 1 ou 2 ampères.

Saint-Denis, le 23 octobre 1923.

N° 10. — Notes de laboratoire. — Sur la recherche des nitrates dans le lait; par M. M. Emm. POZZI-ESCOT.

(4.11.1923.)

On cherche souvent à mettre en évidence les nitrates dans le lait, comme procédé de diagnose du mouillage. On se sert à cet effet des réactions colorées si sensibles qui sont connues, en particulier de l'action de la brucine et de la diphénylamine.

On trouve à l'application de ces réactions un gros inconvénient, du fait de la nécessité d'opérer en présence d'acide sulfurique le plus concentré possible et de l'action qu'exerce cet acide sur les albuminoïdes et le lactose du lait; meme en l'absence de toute trace de nitrate il se produit des colorations très analogues et la détermination de faibles traces de nitrates est pour ainsi dire impossible.

On évite cet inconvénient en opérant de la manière suivante : la caséine et les matières grasses sont précipitées par l'action de l'acide sulfurique à chaud; le lacto-sérum neutralisé par l'ammoniaque est concentré jusqu'à consistance sirupeuse et même presque à sec; on verse sur cet extrait de l'acide sulfurique froid, mais légèrement dilué, puis un peu d'éther et on triture longuement. L'acide nitrique des nitrates s'il y en a, mis en liberté, se dissout dans l'éther; on décante celui-ci, on le neutralise par une goutte d'ammoniaque, on l'évapore à sec au bain-marie tiede et sur le résidu on peut rechercher les nitrates par l'une quelconque des réactions connues.

(1) Creuset en porcelaine ou en silice fondue.

(2) Dissoudre à froid 5 gr. de Cupferron dans 90 cc. d'eau froide; ajouter 5 cc. d'ammoniaque à 22° Bé puis 5 cc. d'une solution à 20 0/0 de sulfite de soude et filtrer.

(3) En présence de plomb, précipiter au préalable ce métal par H^2S en solution à peine acide, puis filtrer et éliminer H^2S avant l'électrolyse.

NOTICE BIOGRAPHIQUE

SUR

A. DE GRAMONT

Par M. A. HALLER

Bien que M. Arnaud de Gramont se soit de bonne heure spécialisé dans la spectroscopie, ses débuts dans la science ont été marqués par des travaux de synthèse organique et minéralogique.

C'est ainsi qu'il publia en 1883 une note dans les Comptes Rendus de l'Académie des sciences sur l'action de l'aldéhyde sur le propylglycol et qu'il fit, en 1890 et 1891, deux autres communications, l'une sur la production artificielle de la boracite par voie humide et l'autre sur la synthèse de la datholite. Si l'on ajoute à ces recherches de chimie pure quelques expériences de double réfraction par compression annulaire et deux notes sur la pyroélectricité, dont l'une en collaboration avec son maître M. Friedel, on aura un résumé de son œuvre scientifique de la première jeunesse.

C'est à partir de l'année 1894, par la publication d'un mémoire sur les spectres d'étincelles de quelques minéraux, qu'il se consacra pour ainsi dire exclusivement à l'analyse spectrale. Depuis lors, il fit paraître mémoire sur mémoire, non seulement sur les spectres des minéraux, mais sur ceux de quelques métalloïdes. Pour arriver à des résultats plus précis et plus généraux, il perfectionna ses appareils, modifia ses dispositifs ainsi que ses méthodes d'observation.

Parmi ces méthodes, celle qui l'a conduit à ce qu'il appelle les *spectres de dissociation* a été féconde en résultats et est d'une portée générale.

Le premier, M. de Gramont a reconnu que l'étincelle de décharge d'un condensateur électrostatique, beaucoup plus lumineuse, plus courte et plus large que celle de la bobine, fournit, en éclatant à la surface d'un composé, un spectre complexe où tous les éléments constitutifs du composé sont libérés et donnent, chacun indépendamment, leur spectre de ligne individuel.

L'ensemble du spectre ainsi produit est la simple superposition des spectres de lignes des éléments composants.

En supprimant la condensation, on fait disparaître complètement les spectres des métalloïdes, et l'on n'a plus que quelques raies brillantes des métaux.

Etudiée d'abord dans la partie visible du spectre, cette méthode générale d'investigation fut étendue plus tard, par les procédés photographiques, à toute la région ultraviolette que l'air n'arrête pas.

Elle lui a permis de faire l'étude, non seulement des spectres d'un grand nombre de minéraux sulfurés, arséniés, antimoniés, sulfo-arséniés, sulfoantimoniés, séléniés, tellures, chlorés, etc., tous conducteurs, mais encore celle des sels fondus et des composés non conducteurs en suspension dans certains sels fondus comme le carbonate de sodium.

M. de Gramont a complété cette œuvre capitale par un ensemble de recherches sur les spectres d'étincelles des liquides sans raies d'électrodes; sur l'application, selon la méthode imaginée par MM. Schuster et Hemsalech, de la self induction aux spectres de dissociation des composés; sur les spectres ultraviolets du silicium et du phosphore (en collaboration avec M. de Watteville).

On lui doit également de nombreuses études sur les raies ultimes ou de grande sensibilité des métaux dans les spectres de dissociation; sur les raies ultimes des métalloïdes : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore; sur la répartition de ces raies dans le spectre des diverses régions du soleil et dans les spectres stellaires; sur la dispersion et la construction des spectroscopes; sur l'emploi du chalumeau oxyacétylénique en spectroscopie.

Beaucoup de ces recherches ont paru dans notre *Bulletin* et comprennent pas moins de douze mémoires. Tout récemment encore notre éminent collègue nous a exposé, dans une conférence magistrale et particulièrement goûtée, l'ensemble de ses déterminations et les conclusions qu'on en peut tirer (1).

La précision apportée dans ses mesures a conduit M. de Gramont à entrevoir leur application à l'analyse spectrale quantitative et aussi au contrôle des corps servant à la fixation des poids atomiques.

Cette œuvre, poursuivie avec une inlassable activité pendant plus de trente ans a fait, de son auteur, le digne successeur des Salet et Lecocq de Boisbaudran, et l'a mis au premier rang des spectroscopistes contemporains. Elle est magistralement résumée dans la deuxième partie d'un traité, dont il a pu corriger les dernières épreuves et qui paraîtra incessamment sous le titre de « Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie générale » où notre regretté collègue, associant son nom à celui de M. Lecocq de Boisbaudran, a voulu rendre un pieux hommage au savant illustre auquel nous devons la découverte du gallium.

L'action de M. de Gramont ne s'est pas bornée à édifier un chapitre nouveau de la spectroscopie. Partisan convaincu de la recherche pour elle-même, l'auteur se montrait également soucieux de faire pénétrer ses méthodes, non seulement dans la pratique usuelle des

(1) A. de Gramont, Méthodes pratiques d'analyse spectrale pour l'identification des éléments (*Bull.* (4), t. 33, p. 1694-1731).

Laboratoires scientifiques, mais encore dans celle des Laboratoires industriels. Il multipliait à cet égard ses articles et ses conférences.

Son propre laboratoire était, d'autre part, largement ouvert à tous ceux qui avaient recours à ses lumières. On peut même dire qu'il allait au-devant des désirs exprimés soit par des savants, soit par des étudiants, soit par des industriels et qu'il éprouvait une véritable satisfaction de voir acceptés ses offres et son concours. Les services ainsi rendus ont eu, parfois, une portée inattendue. Témoin la découverte, par voie spectroscopique, du zinc dans le venin des serpents, découverte qui a permis à M. Delezenne de montrer que la nocivité de ce venin était proportionnelle à sa teneur en métal.

Tel était le savant que la science française vient de perdre. Que dirons-nous de l'homme que pendant près de 25 ans nous avons eu la bonne fortune de cotoyer comme ami et de compter parmi les chercheurs les plus fidèles et les plus convaincus de notre Laboratoire à la Sorbonne?

Sa grande bienveillance, sa simplicité réelle et non affectée, son exquise bonté, sa générosité de cœur et d'esprit lui ont valu d'être aimé et respecté de tous ceux qui l'ont approché.

LISTE DES TRAVAUX
DE A. DE GRAMONT

TRAVAUX ÉTRANGERS A L'ANALYSE SPECTRALE.

Comptes rendus de l'Academie des Sciences.

Action de l'aldéhyde sur le propylglycol (1883, t. **96**, p. 173).

Production artificielle de la boracite par voie humide (1890, t. **111**, p. 43).

Production artificielle de la datholite (1891, t. **113**, p. 83).

Bulletin de la Société française de minéralogie.

Absence de pyroélectricité dans les cristaux de sulfate de magnésie et de sulfate de cobalt (1884, t. **7**, p. 235).

Observations en réponse à la lettre de M. Ch. Soret (1885, t. **8**, p. 2).

Sur la pyroélectricité de la scolézite (en collaboration avec Ch. Friedel) (1885, t. **8**, p. 75).

Sur quelques expériences de double réfraction par compression annulaire (1886, t. **9**, p. 213).

Production artificielle de la boracite par voie humide (1890, t. **13**, p. 252).

Reproduction de la datholite (1891, t. **14**, p. 197).

Sur les anomalies optiques de la wulfénite (1893, t. **16**, p. 127).

TRAVAUX D'ANALYSE SPECTRALE.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

Sur les spectres d'étincelle de quelques minéraux (sulfures métalliques) (1894, t. **118**, p. 591 et 682).

Sur les spectres d'étincelle de quelques minéraux (1894, t. **118**, p. 746).

Sur le spectre de lignes du soufre et sur sa recherche dans les composés métalliques (1894, t. **119**, p. 68).

Sur les spectres du sélénium et de quelques séléniures naturels (1895, t. **120**, p. 778).

Sur l'analyse spectrale directe des minéraux et de quelques sels fondus (1895, t. **121**, p. 121).

Sur les spectres des métalloïdes dans les sels fondus : soufre (1896, t. **122**, p. 1326).

Spectres de dissociation des sels fondus; métaux alcalins : sodium, potassium, lithium (1896, t. **122**, p. 1411, 1443).

Sur le spectre du phosphore dans les sels fondus et dans certains produits métallurgiques (1896, t. **122**, p. 1534).

Spectres des métalloïdes dans les sels fondus : silicium (1897, t. **124**, p. 192).

Sur le spectre du carbone (1897, t. **125**, p. 172 et 312).

Sur le spectre de lignes du carbone dans les sels fondus (1897, t. **125**, p. 238).

Analyse spectrale des composés non conducteurs par les sels fondus (1898, t. **126**, p. 1155, 1231).

Analyse spectrale de quelques minéraux non conducteurs par les sels fondus et réactions des éléments (1898, t. **126**, p. 1513).

Observations sur quelques spectres : aluminium, tellure, sélénium (1898, t. **127**, p. 866).

Sur un spectroscope de laboratoire à dispersion et à échelles réglables (1899, t. **128**, p. 1564).

Sur quelques conséquences des formules du prisme (1900, t. **130**, p. 403 et 536).

Action de la self-induction sur les spectres de dissociation des composés (1902, t. **134**, p. 1048).

Sur les modifications apportées par la self-induction à quelques spectres de dissociation (1902, t. **134**, p. 1205).

Sur la disparition dans l'étincelle oscillante des raies du silicium présentes dans les spectres de certaines étoiles (1904, t. **139**, p. 188).

Sur les raies ultimes ou de grande sensibilité des métaux dans les spectres de dissociation (1907, t. **144**, p. 1101).

Sur la photographie spectrale des minéraux dans les différentes régions du spectre : galène et argyrite (1907, t. **145**, p. 231).

Appareil destiné à la production des spectres d'étincelle des solutions (1907, t. **145**, p. 1170).

Sur les raies ultimes des métalloïdes : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore (1908, t. **146**, p. 1260 et 1438).

Sur le spectre ultra-violet du silicium (en collaboration avec M. C. de Watteville) (1908, t. **147**, p. 239).

Sur les indications quantitatives qui peuvent être fournies par les spectres de dissociation : argent (1908, t. **147**, p. 307).

Sur le spectre ultra-violet de bandes du phosphore (en collaboration avec M. C. de Watteville) (1909, t. **149**, p. 263 et 580).

Sur la répartition des raies ultimes dans le spectre des diverses régions du soleil (1910, t. **150**, p. 37 et 430).

Sur la répartition des raies ultimes dans les spectres stellaires (1910, t. **150**, p. 154).

Sur certaines conditions d'apparition du spectre de bandes attribué au cyanogène (en collaboration avec M. Drecq) (1910, t. **150**, p. 1235).

Sur la place des raies ultimes dans les séries spectrales (1910, t. **151**, p. 308).

Sur le spectre du glucinium et sur ses bandes dans diverses sources lumineuses (en collaboration avec M. Lecocq de Boisbaudran) (1911, t. **153**, p. 318).

Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du chrome, du manganèse, du fer, du nickel et du cobalt (1912, t. **155**, p. 276).

Sur le spectre de bandes de l'aluminium et sur sa présence dans les spectres de flamme de certains minéraux (1913, t. **157**, p. 1364).

Observations générales sur les raies ultimes des éléments dans diverses sources lumineuses (1914, t. **159**, p. 5).

Recherches sur le spectre de lignes du titane et sur ses applications (1918, t. **166**, p. 94).

Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du columbium et du zirconium (1918, t. **166**, p. 365).

Sur la recherche spectrale du bore (1918, t. **166**, p. 477).

Sur la présence du bore dans quelques silico-aluminates basiques naturels (en collaboration avec M. Lacroix) (1919, t. **168**, p. 857).

Sur le spectre d'arc des métaux à point de fusion peu élevé (1920, t. **170**, p. 31).

Sur la recherche spectrographique des métaux et spécialement du zinc dans les organismes animaux (1920, t. **170**, p. 1037).

Tableau des raies de grande sensibilité des éléments, destiné aux recherches analytiques (1920, t. **171**, p. 1106 et t. **172**, p. 104).

Sur l'utilité en astronomie physique de la considération de sensibilité des raies spectrales (1921, t. **172**, p. 893 et 1083).

Sur les spectres de sensibilité quantitative du silicium dans les sels fondus et dans les aciers (1921, t. **173**, p. 13).

Sur les conditions d'émission des raies d'étincelle par l'arc électrique (en collaboration avec M. Hemsalech) (1921, t. **173**, p. 278).

Sur le rôle des actions électriques dans l'émission et l'apparence de certains types de raies du spectre du magnésium (en collaboration avec M. Hemsalech) (1921, t. **173**, p. 505).

Evolution du spectre du magnésium sous l'influence d'actions électriques croissantes. Applications à l'astrophysique (en collaboration avec M. Hemsalech) (1922, t. **174**, p. 356).

Raies ultimes et séries spectrales (1922, t. **175**, p. 1025).

Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du vanadium dans les sels en fusion (1922, t. **175**, p. 1129).

Observation sur la structure du spectre du chrome (1923, t. **176**, p. 216).

Sur l'emploi du chalumeau oxyacétylénique en analyse spectrale. Applications à la minéralogie (1923, t. **176**, p. 1104).

Bulletin de la Société chimique de France.

Sur l'analyse spectrale directe des composés solides et plus spécialement des minéraux (1895, 3e série, t. **13**, p. 945).

Observations sur les spectres des composés (1897, 3e série, t. **17**, p. 774).

Spectres de dissociation des sels fondus; métaux alcalins : sodium, lithium (1897, 3e série, t. **17**, p. 778).

Spectres de dissociation des sels fondus; métaux alcalins : potassium (1897, 3e série, t. **17**, p. 780).

Spectres de dissociation des sels fondus; métalloïdes : chlore (1897, 3e série, t. **17**, p. 897).

Spectres de dissociation des sels fondus; métalloïdes : brome (1897, 3e série, t. **17**, p. 899).

Spectres de dissociation des sels fondus; métalloïdes : iode (1897, 3e série, t. **17**, p. 900).

Spectres de dissociation des sels fondus : soufre (1898, 3e série, t. **19**, p. 54).

Spectres de dissociation des sels fondus; phosphore (1898, 3e série, t. **19**, p. 57).

Spectres de dissociation des composés phosphoreux solides (1898, 3e série, t. **19**, p. 58).

Spectres de dissociation des sels fondus; métalloïdes : carbone (1898, 3e série, t. **19**, p. 548, 551).

Analyse spectrale des corps non conducteurs par les sels fondus (1898, 3e série, t. **19**, p 742).

Méthodes pratiques d'analyse spectrale pour l'identification des éléments (conférence) (1923, 4e série, t. **33**, p. 1693).

Bulletin de la Société française de minéralogie.

Analyse spectrale directe des minéraux (1) (1895, t. **18**, p. 171).

Analyse spectrale des minéraux non conducteurs par les sels fondus (2) (1898, t. **21**, p. 94).

Annales de chimie et de physique.

Spectres de dissociation des sels fondus; métalloïdes : chlore, brome, iode (1897, 7e série, t. **10**).

Recherches sur les spectres de dissociation dans la partie visible et dans l'ultra-violet. Considérations préliminaires et description des dispositifs (1909, 8e série, t. **17**).

Journal de physique.

Contribution à l'étude de la réfraction et de la dispersion (1901, 3e série, t. **10**).

Revue de métallurgie.

Sur l'emploi de l'analyse spectroscopique en métallurgie. Spectres de dissociation des aciers spéciaux (1922, 19e année, p. 91).

Philosophical Magazine.

Observations and Experiments on the occurence of Spark Lines (enhanced Lines) in the Ark. Part. I Lead and Tin (en collaboration

(1) A paru en un volume in-8e de 207 pages et 3 planches hors-texte à la librairie Baudry et Cie (Bérenger successeur), Paris, 1895.

(2) A paru en une brochure in-8o de 40 pages, librairie Bérenger, Paris, 1898.

avec M. Hemsalech) (1922, vol. **43**, p. 287). — Part. II Magnesium, Zinc and Cadmium (en collaboration avec M. Hemsalech) (1922, vol. **43**, p. 835).

PUBLICATIONS DIVERSES.

Sur l'application de l'analyse spectrale à la chimie analytique et aux produits industriels *(Comptes rendus du IVe Congrès international de chimie appliquée*, Paris, 1900).

Sur les méthodes modernes d'observation en analyse spectrale (dans le *Traité de physique* de Chwolson, t. **2**, p. 372, Paris, 1909).

Article « Spectroscopie » dans le IIe supplément du *Dictionnaire de Chimie*, de Wurtz, 1908.

Sur l'emploi des raies ultimes dans l'analyse spectrale appliquée à la chimie *(VIIe Congrès international de Chimie appliquée*, Londres, 1909).

Tables de longueurs d'ondes des principales raies visibles et des raies ultra-violettes de tous les corps *(Memento du chimiste*, Paris, 1907).

Tables de longueur d'ondes de la lumière *(Annuaire du Bureau des Longitudes*, années paires).

Tables des indices de réfraction : verres d'optique, solides remarquables, principaux liquides (mêmes *Annuaires)*.

Sur les spectres stellaires et leur classification *(Annuaire du Bureau des Longitudes*, années impaires).

Sur divers appareils destinés à l'étude des spectres d'étincelle des liquides *(Association française pour l'avancement des Sciences*, Congrès de Toulouse, 1910).

Sur la répartition des rayons ultimes dans les spectres des diverses régions du soleil *(Soc. de spectroscopie italienne*, 1910, t. **39**).

Sur l'application de la spectroscopie à l'étude des minéraux et à la détermination des espèces minérales *(Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes*, 1922).

Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale, par MM. Lecocq de Boisbaudran et A. de Gramont, 1 vol. de 312 pages sur le point de paraître.

NOTICE BIOGRAPHIQUE
SUR
ANDRÉ BROCHET
(1869—1923)

Par M. H. COPAUX

Les travaux d'André Brochet ont été si abondants et si divers que je ne chercherai pas à les commenter en détail dans cette courte note, dont le but est surtout de rendre un juste et affectueux hommage à la mémoire d'un confrère très estimé. Je rappellerai seulement les principales étapes de la carrière de Brochet et ses travaux les plus importants, qui se groupent autour de deux sujets principaux : l'électrolyse des solutions et l'hydrogénation catalytique.

André Brochet avait terminé depuis peu ses études à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles, lorsqu'il fit paraître en 1892, avec M. Cambier, une étude sur la production et les réactions de l'aldéhyde formique, et presque en même temps, les premiers résultats de ses recherches sur l'action du chlore envers les alcools, sujet de sa future thèse de doctorat.

Son zèle de chercheur le mit si promptement en évidence qu'en 1893, il fut chargé, bien que très jeune, de constituer à l'Ecole de Chimie un service annexe, qui, sous le nom de Laboratoire de 4e année, devait à la fois permettre à quelques volontaires fraîchement diplômés de compléter leurs études, et offrir à tout chimiste qualifié, manquant de moyens de travail, l'hospitalité d'un laboratoire de recherches.

Brochet dépensa beaucoup d'ardeur et d'intelligence pratique dans l'établissement de son laboratoire; pourtant, cette création, si bien conçue en principe, et qui semblait devoir attirer une nombreuse clientèle, n'eut pas tout le succès qu'en attendaient ses fondateurs; aussi, en 1898, le service de 4e année fut-il en partie transformé en un laboratoire d'enseignement de l'Electrochimie, maintenu sous la direction d'André Brochet, qui fut ainsi conduit à concentrer son attention sur le mécanisme des réactions électrolytiques et sur leurs applications.

Il étudia, notamment, la décomposition par électrolyse des sulfures alcalino-terreux, d'où il tira un procédé simple pour fabriquer l'hydrate de baryum. Mais son principal sujet d'étude fut l'oxydation électrolytique des chlorures alcalins; il analysa les conditions de leur transformation en hypochlorites et en chlorates et reconnut, contrairement à l'opinion la plus en faveur à cette époque, que la formation du chlorate de potassium est indirecte, qu'elle se fait toujours par l'intermédiaire de l'hypochlorite. Il le démontra à la fois par des mesures électrochimiques et par des expériences chimiques ingénieuses, dont les résultats, utiles à connaître pour la conduite des électrolyseurs, furent rassemblés par lui plus tard dans un livre très estimé des spécialistes : La soude électrolytique.

En 1904, André Brochet publiait, avec la collaboration de M. Joseph Petit, un travail important sur l'électrolyse par courant alternatif, question curieuse, qui, d'une manière simpliste, peut se résumer à peu près en ceci : Il y a des métaux qui, plongés comme anodes dans un bain d'acide sulfurique ou de cyanure alcalin, sont peu ou pas attaqués par le passage d'un courant continu, alors qu'ils s'attaquent et se dissolvent activement, quand ils fonctionnent successivement comme anode et comme cathode sous l'action d'un courant alternatif. Y a-t-il donc une action spécifique du courant alternatif?

Brochet montra qu'il n'en est rien. Il prit des couples déterminés d'une même solution et d'un même métal, analysant méthodiquement les effets produits, sans courant, avec courant continu, avec courant alternatif, et reconnut que les phénomènes observés en ce dernier cas, très différents suivant les métaux, s'expliquent par la variation et la réaction répétées des milieux formés à chacun des deux pôles par l'action électrolytique alternative.

Suivant que les alternances plus ou moins fréquentes du courant donnent aux ions libérés le temps de se décharger ou non, les réactions produites sont toutes différentes.

Elles sont particulièrement actives et intéressantes avec le platine, qui, plongé dans les cyanures, notamment dans le cyanure de baryum, se dissout rapidement sous l'action du courant alternatif et se transforme en platinocyanure de baryum, propre à la confection des écrans fluorescents. Ce fut la première application qu'on eût découverte jusqu'alors de l'électrolyse par courant alternatif.

Vers 1911, sous l'influence de son ami, M. Georges Demoussy, il passa à des travaux d'un autre ordre et s'intéressa à l'hydrogénation catalytique en milieu liquide, par agitation vigoureuse avec du nickel actif, en présence d'hydrogène, avec ou sans pression. Il peut sembler, à première vue, que cette extension de la méthode de Sabatier et Senderens ne soit qu'un tour de main très simple et d'un mince intérêt, mais Brochet a très bien souligné lui-même, dans l'un de ses mémoires, que sa découverte n'était pas sans mérite, car bien des auteurs avaient passé avant lui auprès de cet œuf de Colomb sans l'apercevoir, aveuglés qu'ils étaient sans doute par les idées préconçues qui régnaient alors sur les conditions physiques de la catalyse par le nickel.

Il a d'ailleurs su montrer ensuite tout le parti qu'on pouvait tirer de sa technique, nouvelle dans les laboratoires, en hydrogénant, avec l'aide de divers collaborateurs, des corps de toutes espèces, indigo, carbures incomplets, phénols, etc....

Peu de temps après ses premières publications sur l'hydrogénation catalytique, vers 1915, André Brochet abandonna ses fonctions d'enseignement, très réduites par la guerre, et sur la demande de la société l'Air liquide, s'en alla à Montereau pour participer à la direction des fabrications du nitrate d'ammoniaque, du dinitrophénol, du chlore, etc. Il était devenu, depuis l'armistice et resta jusqu'en ces derniers mois directeur de l'usine de la Grande-Paroisse Malheureusement, sa santé, de tout temps fragile, fut ébranlée gravement, d'abord par un accident d'automobile, puis par la perte douloureuse de l'un de ses fils, et touché plus profondément encore que ne le croyaient ses amis, il s'éteignit cet été à Néris, terminant trop tôt, par l'injustice du sort, une carrière laborieuse et féconde, qu'il s'apprêtait à prolonger encore par de nouveaux travaux.

TRAVAUX DE A. BROCHET

Bulletin de la Société chimique.

1892. Sur les carbures en C^5 et C^6 obtenus par le fractionnement des huiles légères de gaz comprimé, t. **7**, p. 241.
1892. Sur les huiles légères obtenues dans la distillation du boghead, t. **7**, p. 566.
1893. Sur un procédé de synthèse des carbures benzéniques, t. **9**, p. 687.
1895. (En collaboration avec R. Cambier.) Préparation de la méthylamine, t. **13**, p. 533.
1899. Combinaison de l'aldéhyde formique avec le menthol et le bornéol, t. **21**, p. 370.
1900. Sur l'impossibilité de la formation primaire du chlorate de potassium par voie électrolytique, t. **23**, p. 611.
1900. Electrolyse du chlorure de potassium, t. **23**, p. 196.
1900. Remarques au sujet de la méthode gazométrique d'Œttel, t. **23**, p. 724.
1900. Electrolyse des solutions concentrées d'hypochlorites, t. **23**, p. 726.
1900. Sur les réactions accessoires de l'électrolyse, t. **23**, p. 736.
1903. Sur une soi-disant réduction électrolytique du chlorate de potassium, t. **29**, p. 156.
1903. Sur les électrodes bipolaires à anode soluble, t. **29**, p. 77.
1903. Sur les électrodes bipolaires à anode insoluble, t. **29**, p. 78.
1903. Remarques sur l'emploi des électrodes bipolaires, t. **29**, p. 82.
(Les trois mémoires précédents en collaboration avec C. Barillet.)
1903. Sur l'électrolyse des sulfures alcalins, t. **29**, p. 568.
1903. Sur l'électrolyse des sulfures alcalino-terreux, t. **29**, p. 572.
1903. Sur l'électrolyse du sulfure de baryum avec diaphragme, t. **29**, p. 575.
(Les trois mémoires précédents en collaboration avec Ranson).
1904. Sur l'électrolyse par courant alternatif, t. **31**, p. 359.
1904. Théorie de la dissolution des métaux dans le cyanure de potassium sous l'influence du courant alternatif, t. **31**, p. 1261.
1904. Sur la dissolution électrolytique du platine, t. **31**, p. 738.
1904. Sur la formation électrolytique des cyanures complexes, t. **31**, p. 741.
1904. Sur l'électrolyse des cyanures, t. **31**, p. 742.
1904. Action de la solution de cyanure de potassium sur différents métaux, t. **31**, p. 1255.
1904. Action du cyanure de potassium sur les électrodes métalliques, t. **31**, p. 1257.

1904. Préparation électrolytique du platino-cyanure de potassium, t. **31**, p. 1265.
(Les huit mémoires précédents en collaboration avec J. Petit.)
1904. Action du cuivre sur l'acide chlorique avec et sans le concours de l'électrolyse, t. **31**, p. 287.
1904. Sur la formation des sels basiques de cuivre sous l'influence de l'électrolyse, t. **31**, p. 290.
1904. Sur le chlorate basique de cuivre, t. **31**, p. 293.
1904. Sur l'électrolyse des chlorates alcalins et alcalino-terreux avec une anode en cuivre, t. **31**, p. 293.
1907. Sur les réactions de la cuve de nickelage, t. **1**, p. 1109.
1908. Recherches sur l'électrolyse des chlorures alcalins, t. **3**, p. 532.
1908. Industrie des alcalis électrolytiques. Théorie du procédé à cloche, t. **3**, p. 1057.
1909. Sur la théorie du procédé à cloche, t. **5**, p. 202.
1909. (En collaboration avec G. Boiteau). Sur l'oxydation électrolytique de l'ammoniaque, t. **5**, p. 667.
1913. Hydrogénation catalytique des liquides au moyen des métaux non nobles. Influence de la pression, de la température et de l'agitation, t. **13**, p 197.
1914. Hydrogénation catalytique des liquides sous l'influence des métaux communs à température et sous pressions modérées, t. **15**, p. 554.
1914. Réponse à MM. Senderens et Darzens, t. **15**, p. 641.
1914. Hydrogénation et réduction des liquides au moyen de Ni sous pression modérée et sous la pression atmosphérique, t. **15**, p. 586.
1915. Sur la réduction catalytique de l'indigo, t. **17**, p. 81.
1915. Hydrogénatiou catalytique des liquides sous l'influence des métaux communs à température et sous pression modérées, t. **17**, p. 124.
1915. (En collaboration avec M. Bauer). Hydrogénation catalytique des liquides sous l'influence des métaux communs à température et sous pressions modérées, t. **17**, p. 50.
1921. Sur les tétrahydronaphtols, t. **30**, p. 1055.
1922. Hydrogénation catalytique des liquides sous l'influence des métaux communs : Naphtols, t. **31**, p. 1280.
(Les deux mémoires précédents en collaboration avec R. Cornubert.)
1922. Hydrogénation catalytique des liquides sous l'influence des métaux communs : Phénols, t. **31**, p. 1270.
1923. Hydrogénation catalytique de l'huile de ricin et de ses dérivés. Déshydrogénation de l'hydro-huile, t. **33**, p. 626.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

1893. (En collaboration avec P. Le Boulenger.) Sur la condensation des alcools de la série grasse avec les carbures aromatiques, t. **117**, p. 235.

1894. Sur la production de l'aldéhyde formique gazeux destiné à la désinfection, t. **119**, p. 607.
1895. Sur la constitution de l'hexaméthylènetétramine, t. **120**, p. 105.
1895. Action de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate d'hydroxylamine et le chlorhydrate de monométhylamine, t. **120**, p. 449.
1895. Action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux, t. **120**, p. 557.
(Les quatre notes précédentes en collaboration avec R. Cambier.)
1908. Sur la radioactivité des eaux de Plombières, t. **146**, p. 175.
1910. Nouvelles déterminations de la radioactivité des eaux thermales de Plombières, t. **150**, p. 145.
1910. Radioactivité de quelques sources sauvages des Vosges, t. **150**, p. 291.
1910. Relation entre la radioactivité et la richesse en extrait sec des eaux thermales de Plombières, t. **150**, p. 423.
1911. Sur la figuration des lignes équipotentielles dans un électrolyseur, t. **153**, p. 1150.
1912. Sur la polarisation des électrodes, t. **155**, p. 340.
1912. Relation entre la conductivité des acides et leur absorption par la peau, t. **155**, p. 164.
1914. (En collaboration avec A. Cabaret.) Hydrogénation sous la pression atmosphérique en présence de nickel de composés à liaisons éthyléniques aliphatiques, t. **159**, p. 326.
1922. Remarques sur la préparation du cyclohexanol, t. **175**, p. 583.
1922. Sur la préparation du nickel actif pour la catalyse organique, t. **175**, p. 816.
1922. Sur quelques propriétés du nickel actif employé comme catalyseur en chimie organique t. **175**, p. 1073.
1923. Hydrogénation et déshydrogénation de l'huile de ricin et de ses dérivés, t. **176**, p. 513.

Annales de chimie et de physique.

1897. Action du chlore sur les alcools secondaires, t. **10**, p. 134.
1897. Action du chlore sur les alcools primaires, t. **10**, p. 289.
1904. Contribution à l'étude de l'électrolyse par courant alternatif. t. **3**, p. 433.
1905. Contribution à l'étude de l'électrolyse par courant alternatif, t. **5**, p. 307.
(Les deux mémoires précédents en collaboration avec J. Petit.)

Ouvrages parus en librairie.

1908. Manuel pratique de galvanoplastie et de dépôts électrochimiques, in-12, Baillière, éditeur.
1910. La soude électrolytique, in-8°, B. Tignol, éditeur.

L'ALLOTROPIE

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU)

Par M. A. DAMIENS,
Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie.

L'étude des corps simples a présenté à toutes les époques de l'évolution de la chimie un intérêt de premier ordre. Lorsque Lavoisier eut donné, à la lumière de la loi qui porte son nom, une définition précise de l'élément, bien caractérisé par sa personnalité physique et chimique, il apparut que la Science disposait d'une base solide et définitive. On considérait telle une substance dont le poids ne peut qu'augmenter, au cours des transformations chimiques qu'il subit.

Cette définition a gardé toute sa valeur, mais, si la notion d'élément a ainsi conservé son sens ancien, au point de vue purement chimique, les attributs physiques du corps simple nous apparaissent aujourd'hui variables, pour deux raisons essentielles et distinctes : l'isotopie, liée à la constitution de l'atome, et l'allotropie. C'est ce dernier phénomène, infiniment plus sensible au chimiste que le précédent, qui doit retenir ici notre attention.

Le mot « allotropie » fut créé par Berzélius, en 1840.

Ayant eu connaissance antérieurement des travaux de Liebig et Woehler qui avaient préparé indépendamment l'un de l'autre deux substances chimiques de même formule HCNO et de propriétés différentes, — l'acide correspondant au fulminate de mercure et l'acide cyanique, — il avait créé le mot isomérie pour dénommer de tels phénomènes. D'autre part le polymorphisme cristallin était découvert depuis 1788 pour l'aragonite et la calcite, et des expériences décisives de Davy sur les trois variétés naturelles de carbone (1) venaient de clore une longue polémique en montrant que la seule différence présentée par ces substances dépendait de la cristallisation. Enfin, Mitscherlich (2) avait démontré sur le soufre que l'on peut obtenir artificiellement des corps dimorphes, en préparant du soufre clinorhombique.

Berzélius avait classé les phénomènes d'isomérie en deux groupes ; il distinguait la polymérie et la métamérie ou arrangement différent des atomes.

(1) DAVY, *Ann. Chim. Phys.*, (2), 1816, t. 1, p. 16.
(2) MITSCHERLICH, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1823, t. 24, p. 264.

En 1840, il cherchait à se rendre compte des causes de l'isomérie de composés minéraux comme les deux pyrites de fer, et il émit l'hypothèse que les phénomènes observés dans ce dernier cas étaient dus à l'existence dans chacune des pyrites d'une variété de soufre différente. Il créa alors le mot allotropie pour désigner l'isomérie des corps simples (1).

L'observation des propriétés des corps simples et composés a vite montré que les phénomènes d'isomérie et d'allotropie sont très fréquents. Les faits se sont rapidement accumulés, nombreux et formant un ensemble confus et difficile à ordonner. On avait remarqué cependant très vite que certaines variétés se transforment l'une dans l'autre, et, dès 1839, Frankenheim (2) faisait des remarques très précises à ce point de vue sur l'iodure mercurique et le soufre. Mais il n'a été vraiment possible d'envisager la question dans son ensemble et d'avoir sur elle une vue perspective utile que lorsque l'évolution de la thermodynamique eût apporté le secours de principes directeurs simples et sûrs. On put alors avoir une compréhension générale des transformations observées, et les lois précises de ces phénomènes étant connues, les relations entre les diverses variétés furent comprises avec précision.

Une conséquence imprévue et fort importante découle de ces études : l'extension nécessaire de la notion d'allotropie.

Si la science était plus avancée, nous serions conduits à connaître les causes de ce phénomène et nous disposerions de la base de classement la plus féconde, mais ce résultat n'est pas encore obtenu. Nous en sommes réduits à ce sujet aux hypothèses, et obligés, en attendant mieux, de ne raisonner que sur les effets et les manifestations extérieures du phénomène que nous étudions.

Il en résulte que si, à l'origine, l'allotropie se rapportait uniquement aux transformations produites à l'état solide, pour les corps simples, on a été conduit à appliquer aussi ce terme aux corps composés et en outre aux phénomènes connus sous le nom de changements d'état, qui obéissent aux mêmes lois. Et de plus aujourd'hui, selon la définition donnée par M. Le Chatelier, on doit utiliser le même terme « allotropie » pour « définir la coexistence de propriétés différentes avec une même composition centésimale ». Les ions, les colloïdes sont donc des formes allotropiques, ainsi que toutes les formes des précipités en évolution. On voit ainsi l'importance de ce phénomène, en présence duquel le chimiste se trouve constamment.

Il faut d'ailleurs noter ici même que des faits récemment observés obligent à compléter cette définition. Il est nécessaire pour qu'il y ait allotropie réelle que les variétés soient des corps purs, et qu'aucune d'elles ne soit un mélange ou une solution solide de même composition centésimale.

M. Chaudron (3) a en effet montré que, des deux variétés de protoxyde de fer décrites antérieurement, l'une est un mélange de

(1) Berzélius, *Progrès de la Chimie*, 1840, t. 5, p. 2 (Trad. franç.).
(3) Frankenheim, *Journ. prakt. Ch.*, 1839, t. 16, p. 1.
(2) Chaudron, *Thèse Sciences*, 1921, p. 58, Paris.

fer et d'oxyde salin. Nous avons mis en évidence (1) des phénomènes comparables pour le sous-chlorure et le sous-bromure de tellure.

La doctrine des équilibres. — Équilibres hétérogènes.

Il ne saurait être question, dans le cadre étroit de cette conférence, de rappeler les règles élémentaires bien connues, qui dominent le sujet qui nous occupe. Qu'il nous suffise de montrer que l'étude des courbes d'équilibre, constituant les diagrammes d'état, permet de rendre compte de beaucoup de faits. C'est de ce point que nous allons partir.

Considérons le soufre. Il forme deux variétés stables à l'état solide, l'une orthorombique, stable à basse température, l'autre clinorhombique, stable à température élevée. La transformation de l'une dans l'autre est réversible à 97°,6 sous la pression atmosphérique. Sous l'influence de la pression, ce point de transformation varie. Chacune des variétés a une tension de vapeur propre à chaque température, comme d'ailleurs le soufre liquide. D'autre part, chaque variété peut être amenée dans une zone de température où elle n'est pas stable, par suite de phénomènes de faux équilibre. L'ensemble de ces faits, rapportés à un système d'axes de coordonnées, pression-température, constitue un diagramme d'état.

Examinons le diagramme du soufre, simplifié pour la facilité de l'exposé (*fig.* 1). Il exprime les conditions d'équilibre des phases possibles de cet élément. Il met en évidence 4 phases : 2 solides, 1 liquide, 1 vapeur. Les traits pleins correspondent aux températures d'équilibre sous pressions variées ; ce sont des systèmes monovariants ($n+2-\varphi=V=1+2-2=1$). Les triples points T et F′ sont les invariants normaux du diagramme ($V=1+2-3=0$). Les traits pointillés se rapportent aux états hors d'équilibre : FF_1 est la courbe de fusion du solide I, qui a passé le point de transformation sans se transformer, FF′ la courbe des tensions du liquide prolongée jusqu'à sa rencontre avec FF_1, FT est la courbe de vaporisation du solide I au-dessus du point de transformation, TV celle du solide II en dessous du point de transformation. Ainsi apparaît un 3ᵉ triple point F.

Cette représentation est pleine d'enseignements. Elle montre d'abord que la pression d'équilibre ou tension de transformation augmente parallèlement à la température, les courbes s'inclinant de gauche à droite. Qualitativement, la loi du déplacement de l'équilibre nous dit que cette caractéristique est celle des transformations qui se font par élévation de température avec augmentation du volume. En effet, la densité du soufre orthorhombique (I) est 2,07, celle du clinorhombique (II) est 1,96, celle du liquide est 1,80. Quantitativement, la loi de Clapeyron permet de calculer

(1) A. DAMIENS, *Thèse Sciences*, 1922, p. 86, Paris ; *Ann. Ch.* (9), 1923, t. 19, p. 44.

cette **variation, et les recherches de Tammann ont montré que cette loi se vérifiait exactement. Il a, en outre, mis en évidence un**

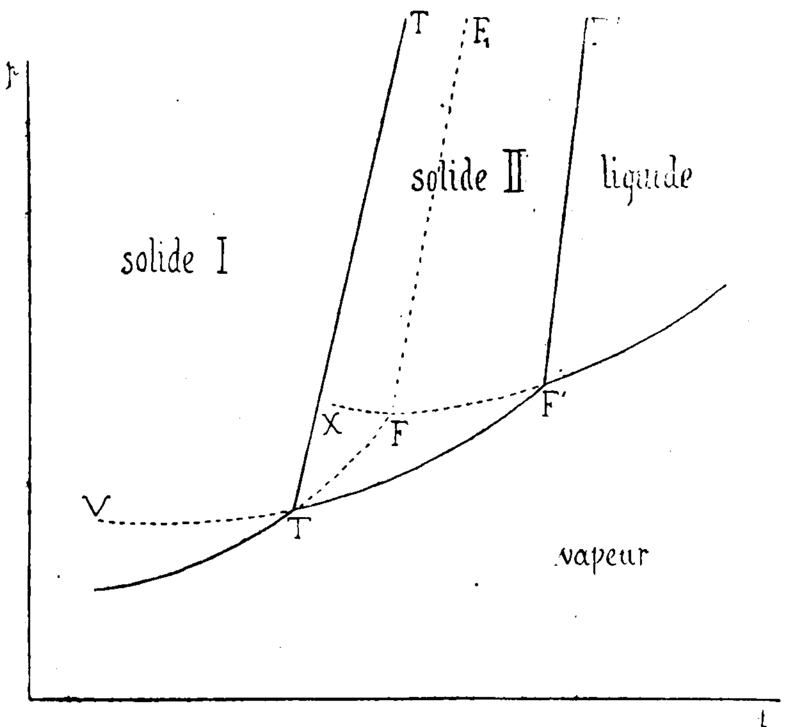


Fig. 1.

Transformations **allotropiques réversibles.** (Ex. : Soufre.)

1° *Points de fusion supérieurs au point de transformation.*

2° *La forme stable en-dessous du point de transformation possède :*

A : *le point de fusion le plus faible.*

B : *la densité la plus élevée (si,* — cas général —, *l'augmentation de pression élève le point de transformation,* la courbe de transition s'inclinant alors de gauche à droite).

3° *A température constante, la forme instable a la plus forte tension de vapeur.*

le triple point, à 153°,5, sous 1440 kg, où le soufre orthorhombique, le soufre clinorhombique et le soufre liquide sont en équilibre. Au-dessus de cette température et de cette pression, le soufre clinorhombique n'existe plus (*fig.* 2).

Relativement aux phénomènes de faux équilibres, le diagramme met en évidence les points suivants :

1° A pression constante, le point de fusion de l'espèce stable en

dessous du point de transformation possède le point de fusion le plus faible (F<F').

Exemple : dans le cas du soufre,

Point de fusion du soufre orthorhombique, 112°,8, (pression normale).

Point de fusion du soufre clinorhombique, 119°,2 (pression normale);

2° A température constante, la tension de vapeur de la forme

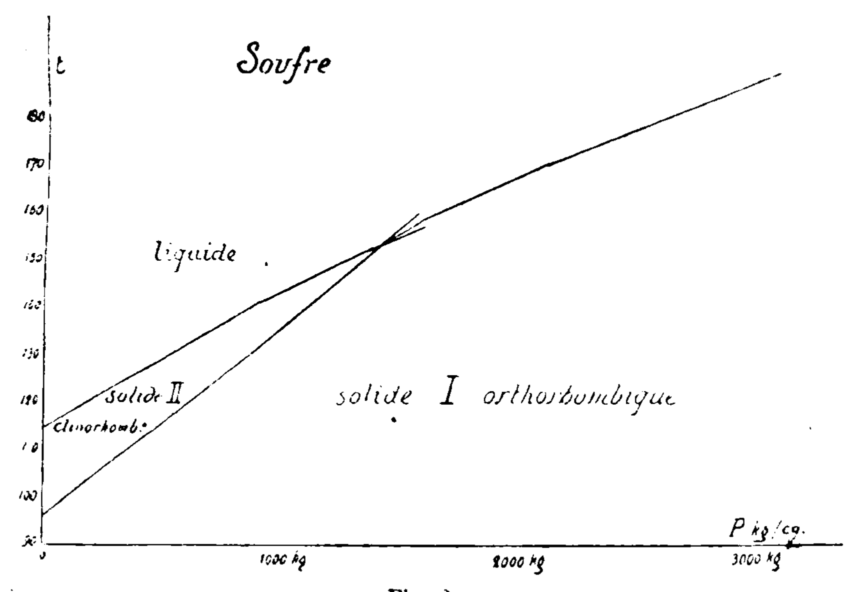


Fig. 2.
Diagramme du soufre (2e partie).
(Tammaun.)

instable est toujours la plus élevée, au-dessus ou au-dessous du point de transformation.

Par extension, on constate que les solubilités évoluent généralement comme les tensions de vapeur;

3° D'autre part, la transformation qui se produit à l'équilibre est toujours endothermique par échauffement. C'est une conséquence de la loi du déplacement de l'équilibre. Il s'ensuit que la rupture d'un faux-équilibre en dessous du point de transformation sera toujours exothermique; au-dessus, au contraire, elle sera endothermique.

Mais, les considérations précédentes ne suffisent pas à interpréter tous les faits connus. On connaît des variétés allotropiques qui se transforment l'une dans l'autre dans un seul sens, c'est-à-dire par voie irréversible. Les lois de la thermodynamique ne s'appliquent pas à des phénomènes de cette nature, en raison de

leur irréversibilité, mais comme nous venons de le faire pour les faux équilibres, il est possible de les rattacher aux équilibres normaux du même corps, c'est-à-dire d'établir cependant un diagramme d'état. Si ses différentes parties ne se prêtent pas à une

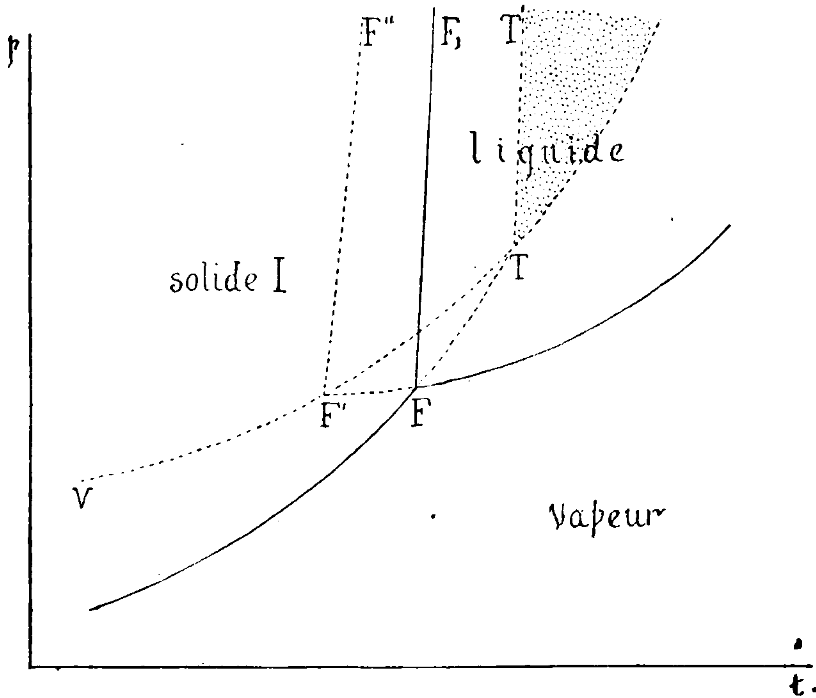


Fig. 3.

Transformations allotropiques irréversibles (dans le même état solide).

1° *Points de fusion inférieurs au point de transformation.*

2° *La seule forme stable à l'état solide possède :*

A : *le point de fusion le plus élevé.*

B : *la densité la plus élevée* (cas général).

3° *A température constante, la forme instable a la plus forte tension de vapeur.*

vérification expérimentale, leur disposition relative peut nous conduire à des conclusions importantes.

Puisqu'il n'est pas possible de trouver un point de transformation réversible dans la zone des températures correspondant à l'état solide, on peut supposer que ce point se place théoriquement au-dessus du point de fusion. La représentation ci-dessus (*fig.* 3) rend compte des conséquences de cette manière de voir. Les traits pleins indiquent, ici encore, la forme stable, les traits pointillés la forme instable.

On peut faire les observations suivantes :

1° A pression constante, le point de fusion de la forme instable est inférieur au point de fusion de la forme stable;

2° A température constante, la tension de vapeur de la forme instable est toujours plus élevée.

3° Pour les raisons données plus haut, l'évolution de la forme instable est toujours exothermique.

Par conséquent, nous voyons apparaître la possibilité de deux cas généraux, suivant que les points de fusion sont supérieurs ou inférieurs au point de transformation. Dans le premier cas, le point de fusion de l'espèce stable en dessous du point de transformation est le plus faible; dans le second le point de fusion de l'espèce stable est le plus élevé.

D'autre part, les tensions de vapeur et les solubilités des formes instables sont toujours les plus élevées.

Enfin, les transformations sont toujours exothermiques en dessous du point de transformation.

Effet thermique et chaleur spécifique. — Les considérations précédentes, appuyées par des expériences déjà très nombreuses mettent donc en évidence des relations précises, qualitatives ou quantitatives, entre certaines propriétés des corps. Leur ensemble constitue une systématique déjà très importante.

Pratiquement, lorsqu'on veut utiliser ces données pour connaître les relations entre certaines variétés allotropiques, on se heurte à des difficultés d'ordres divers. Tout d'abord, les tensions de vapeur, les solubilités ne sont pas toujours mesurables, de même que les points de fusion; c'est le cas, par exemple pour le carbone, dont l'allotropie est si intéressante. Ici, on n'a jamais pu trouver un point de transformation réversible. Pour savoir si la zone de stabilité du diamant se place à température élevée ou basse, on peut alors déterminer la chaleur de transformation par la méthode thermochimique habituelle. Berthelot et Petit (1) ont trouvé, en brûlant le carbone sous ses diverses variétés en présence de naphtaline, dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères :

$$\text{Graphite} = \text{diamant} + 0{,}50 \text{ C}$$

Or, les expériences de H. Moissan ont permis d'obtenir le diamant à température élevée; il y a donc contradiction.

En fait, la mesure de la chaleur de transformation est réalisée très loin du point de transformation, et l'effet thermique mesuré est faible.

Il est aisé de démontrer que la différence des chaleurs spécifiques des deux espèces qui subissent la transformation égale la variation de l'effet thermique par degré de température, ce qu'exprime la relation suivante :

$$\frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1} = C_2 - C_1$$

(1) BERTHELOT et PETIT, *Ann. Ch. Phys.* (6), 1889, t. **18**, p. 65.

dans laquelle C_1 et C_2 représentent les chaleurs spécifiques des deux variétés, Q_1 l'effet thermique à la température t_1, Q_2 l'effet thermique à la température t_2.

Si l'on connaisait la courbe des chaleurs spécifiques des deux variétés, on connaîtrait par là même la variation de l'effet thermique avec la température. On a vu là une explication théorique possible de l'anomalie du carbone, mais les courbes connues des chaleurs spécifiques du graphite et du diamant ne donnent pas à penser qu'elles se coupent à température élevée.

En réalité, des déterminations très précises de la chaleur de combustion du carbone ont fourni à Roth et Wallasch (1) des chiffres différents de ceux de Berthelot et Petit :

$$\text{Graphite} = \text{diamant} - 0{,}18\ \text{C}$$

Cette conclusion apporte une éclatante confirmation directe aux recherches de Henri Moissan sur la synthèse du diamant.

Densité et coefficient de dilatation. — D'uue façon presque générale, on constate que toute transformation réalisée par élévation de température se fait à l'équilibre avec augmentation de volume. Le soufre nous a fourni un exemple répondant à ce caractère. Il s'ensuit que la forme stable à plus basse température possède la plus forte densité.

On connaît quelques exceptions, telles que l'eau et le bismuth pour les équilibres de fusion.

En ce qui concerne le carbone, on sait que le diamant est plus dense que le graphite. Il fait donc exception, lui aussi, à la règle commune, si l'on considère que le diamant est stable à température élevée. En appliquant ici le même raisonnement qu'aux variations de l'effet thermique avec les chaleurs spécifiques, on pense que, si l'écart entre les coefficients de dilatation du diamant et du graphite diminuait par échauffement, il pourrait peut-être s'inverser à une température suffisamment élevée.

Les recherches de Coheu et Olie (2) montrent que l'écart des densités du diamant et du graphite reste constant entre -164° et $+18^\circ$.

D'après des expériences de Ludwig (3), le point de fusion du carbone s'abaisse quand la pression croît, caractère des corps qui fondent avec diminution de volume. Ce corps fait donc bien exception à la règle générale.

La notion de continuité des propriétés. — Sur les données précédentes, on disposera dans beaucoup de cas d'un moyen d'action utile, mais une difficulté nouvelle surgit du fait que certaines transformations ne se manifestent, pour certains corps, que par

(1) Roth et Wallasch, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 896.
(2) Cohen et Olie, *Zeit. ph. Ch.*, 1910, t. **71**, p. 385.
(3) Ludwig, *Zeit. El.*, 1902, t. **8**, p. 273; *Chem. Zeit.*, 1802, t. **26**, p. 677.

des différences de propriétés magnétiques, de conductibilité électrique, etc.

Les méthodes de recherche et d'étude des variétés allotropiques doivent donc tenir compte de toutes ces difficultés.

Le principe le plus fécond qui fût appliqué repose sur la notion de continuité des propriétés. Une influence continue produit un effet continu sur un milieu qui ne se modifie pas. Toute modification du milieu provoque l'apparition d'une discontinuité de l'effet, quoique l'influence agissante ait continué à évoluer régulièrement.

Par application de ce principe, on doit donc étudier l'influence de la température sur toutes les propriétés du corps examiné, pour rechercher les discontinuités qui dévoileront les changements internes.

Étude des états hors d'équilibre.

Pour étudier les propriétés des états hors d'équilibre, et leur tendance à évoluer vers leur équilibre normal, il faut nous reporter aux diagrammes (*fig.* 1 et 3), et rappeler que ces états y sont représentés par les traits pointillés. Nous relevons plusieurs cas possibles :

1° Fig. 1. Courbe FF'..... *Liquide surfondu ;*
2° — — VT..... Solide II en *surfusion cristalline ;*
3° — — TF..... Solide I en *surchauffe cristalline ;*
4° — — VF'T... Solide II en *surfusion cristalline.*

Liquides surfondus. — Verres. — L'étude des équilibres de fusion montre que certains liquides peuvent être amenés à des températures très inférieures au point de solidification, théoriquement identique au point de fusion. Ils sont en état de surfusion ou surfondus. On constate que leur viscosité s'accroît régulièrement à mesure que leur température s'abaisse, et même qu'elle peut devenir tellement considérable que la consistance acquise finalement est identique à celle d'un corps solide. On dit que de telles substances présentent l'état vitreux, et on les désigne parfois sous le nom de verres. Elles sont isotropes, ayant les mêmes propriétés physiques et mécaniques dans toutes les directions; elles se distinguent donc ainsi absolument des solides cristallisés. La silice, de nombreux silicates, sont des exemples bien connus appartenant à ce groupe, et, parmi les corps simples, le sélénium présente aussi la même propriété.

Les verres, qui sont incontestablement des liquides surfondus, sont certainement amorphes. L'examen de leurs spectres de diffraction de rayons X, fait par Debye et Scherrer, l'a nettement prouvé.

En raison de leur caractère d'instabilité manifeste, les corps vitreux ont une tendance plus ou moins marquée à prendre l'état cristallisé qui est leur état stable. Cette cristallisation se fait en deux stades : formation de germes cristallins d'abord, accroissement de ces germes ensuite. Les lois qui réagissent ces deux phé-

nomènes successifs sont assez comparables, ainsi qu'il résulte des recherches de Tammann (1), Lenhardt (2), etc. On a constaté que les germes ont d'autant plus de tendance à se former que la température s'éloigne davantage du point de fusion, mais seulement jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle cette tendance diminue progressivement. La courbe exprimant le phénomène de formation des germes en fonction de la température présente donc un maximum. Son allure est comparable à celle qui exprime la

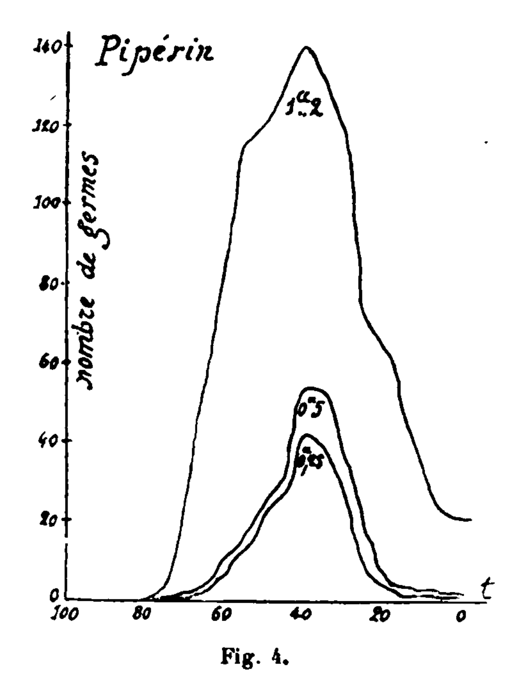


Fig. 4.

Formation des germes dans un liquide surfondu.
1° En fontion de la température;
2° En fonction du volume de liquide.
(Tammann.)

vitesse de cristallisation ou d'accroissement des germes en fonction de la température.

La courbe ci-dessus, prise comme exemple, exprime l'un des résultats obtenus (*fig.* 4). Elle a été étudiée par Tammann. Elle se rapporte à la numération des germes dans le pipérin (P. F. 128°). On voit que la masse de matière en jeu influe sur le nombre de germes, exprimé par cc., mais non sur la position du maximum. En ce qui concerne l'accroissement des germes, c'est-à-dire la vitesse de cristallisation, des mesures peu étendues ont été

(1) Tammann, *Krist. u Schm.*, 1903, p. 148.
(2) Lenhardt, Thèse, Paris, 1908.

faites par Gernez sur le soufre et le phosphore. Plus tard, un très grand nombre de déterminations ont été réalisées sur des corps variés supportant une forte surfusion, par Tammann, Bogojawlensky, Friedländer, Lenhardt, etc. Les courbes obtenues pour la vitesse de cristallisation présentent toujours un maximum (1) (*fig*. 5).

Cet affaiblissement de la tendance à la germination et cet abaissement de la vitesse de cristallisation à partir d'une certaine température permettent de comprendre que les liquides surfondus

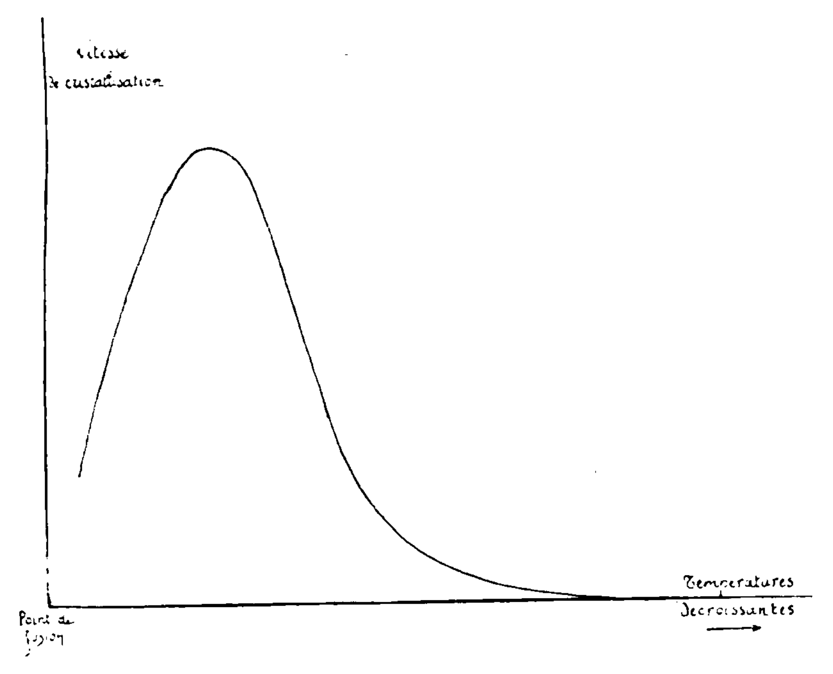


Fig. 5.

Vitesse de cristallisation d'un liquide surfondu.

puissent se conserver indéfiniment sans changement, tels la silice déjà citée et le sélénium. Si on les réchauffe, pour les amener dans la zone des vitesses positives, la silice vers 1100°, le sélénium vers 100°, leur cristallisation s'opère. La « dévitrification » des verres est un phénomène de cette nature. Pour exprimer que leur état n'est *stable qu'en apparence*, on dit que ces corps sont en état *métastable*.

La fusion des verres se réalise progressivement par échauffement et non à une température fixe. La fluidité est en tout cas obtenue avant le point de fusion de la forme cristallisée correspondante.

1. Tammann, *Krist. u. Schm.*, 1903, p. 146.

Corps dits amorphes. — Mais, le refroidissement d'un liquide au-dessous du point de fusion n'est pas le seul moyen classique pour obtenir un corps amorphe.

Lorsque l'on précipite une substance au sein d'un liquide tel que l'eau, il arrive le plus souvent que le précipité, instantanément libéré en raison des conditions de sa formation, ne présente pas d'orientation cristalline, même si on l'observe sous les plus forts grossissements. On obtient d'abord une suspension laiteuse de particules colloïdales qui se concrètent et se coagulent, surtout si la liqueur est acide ou riche en substances salines dont la présence favorise la précipitation des colloïdes. Cette condensation est souvent extrêmement rapide, en raison de la nature du milieu.

Un précipité ainsi coagulé peut être aisément séparé du liquide au sein duquel il s'est formé, et l'analyste arrête, en général, ses observations au moment où, précisément, la liqueur surnageante étant limpide, cette séparation est devenue possible.

Cependant, si l'on continue à noter les caractères de ce précipité, on voit encore évoluer ses propriétés, et il passe par une série d'états particuliers et successifs, qui ont été appelés par M. Villiers (1) des « états protomorphiques ».

Ce savant, qui a poursuivi des observations de cette nature pendant plusieurs dizaines d'années, a noté que cette évolution, tantôt lente, tantôt rapide, était accompagnée d'un dégagement de chaleur et d'un changement continu de réactivité. Les phénomènes ainsi envisagés en présence d'un liquide sont d'ailleurs complexes : ils peuvent être d'ordre allotropique, par polymérisation, par cristallisation, par précipitation d'un colloïde, mais ils peuvent aussi être d'ordre chimique, la condensation étant par exemple souvent accompagnée de déshydratation.

Par chauffage énergique des précipités dits amorphes, on active leur transformation. L'étude, à l'aide des interférences de rayons X, de plusieurs oxydes métalliques (fer, cobalt, nickel, etc.) stables au rouge, a mis en évidence leur structure cristalline (Hedvall) (2).

Etude du caractère exothermique de la cristallisation. — La cristallisation des corps amorphes est accompagnée d'un dégagement de chaleur. Les mesures faites jusqu'à nos jours avaient montré le caractère presque général de cette remarque. Toutefois, le tellure faisait exception, et cette particularité a empêché de tirer une conclusion absolument générale sur l'effet thermique qui accompagne le phénomène de cristallisation, les expériences faites par M. Berthelot et Fabre (3) n'ayant jamais été reprises ni critiquées.

Il en résultait que deux théories étaient discutées contradictoirement sur la nature des corps amorphes. Les uns les considéraient comme en un état métastable, où leur vitesse de cristallisation était nulle, les autres pensant avec Tammann que, sous une pression donnée, l'état cristallin peut être limité, aux basses tempéra-

(1) Villiers, *Ann. Ch. Phys.* (9), 1916, t. **5**, p. 109.
(2) Hedvall, *Zeit. an. Ch.*, 1922, t. **120**, p. 327.
(3) Berthelot et Fabre, *Ann. Ch. Phys.* (6), 1888, t. **14**, p. 92.

tures par l'état solide amorphe qui y serait alors stable, comme il l'est aux températures élevées par l'état liquide.

Le sens de l'effet thermique permettant de définir les conditions de stabilité relative des variétés allotropiques dans l'échelle des températures, le premier point de vue était généralement adopté pour cette raison. Mais l'anomalie du tellure enlevait toute portée définitive à cette façon de voir, une variation de la chaleur spécifique de cet élément ne pouvant pas être invoquée, d'après les mesures de M. Berthelot et Fabre eux-mêmes (1), pour la faire rentrer dans la règle commune.

En reprenant la détermination calorimétrique de la chaleur de réaction du tellure préparé de diverses manières, nous avons été conduit (2) à des résultats très différents de ceux précédemment admis, et nous avons mis en évidence un effet thermique inverse de celui trouvé antérieurement. L'anomalie présentée par le tellure disparaît ainsi et l'on peut dire, aujourd'hui, que *la cristallisaton d'un corps amorphe est un phénomène toujours exothermique.*

Les chiffres portés sur le tableau ci-contre expriment un ensemble de faits tout à fait probants à ce point de vue.

Il s'ensuit que la conception de Tammann doit être abandonnée. *Les corps dits amorphes sont des formes métastables.*

La réalité des corps dits amorphes. — Mais, ces constatations expérimentales étant faites, il faut nous rappeler que l'étude des spectres de diffraction des rayons X, par Bragg et, surtout dans ce domaine par Debye et Scherrer, a montré que certaines substances, dont la nature amorphe n'a jamais été discutée, ont en réalité une structure cristalline, tels, par exemple, le carbone amorphe, le silicium amorphe, les particules colloïdales d'or, d'argent, les gels de silice, etc... Le carbone amorphe, par exemple, révèle la même structure cristalline que le graphite.

Les verres ou liquides surfondus n'ayant montré dans les mêmes conditions aucune structure cristalline, on est conduit à envisager deux groupes de corps amorphes, au sens habituel du mot :

1° Ceux qui correspondent à des liquides surfondus, et qui n'ont aucune orientation cristalline. Seuls, ils méritent le qualificatif d'amorphes ;

2° Ceux dont la structure microcristalline ne peut être révélée que par l'examen de leurs spectres de rayons X. On peut les appeler pseudo-amorphes.

Ces derniers, qui comprennent les colloïdes, n'étant donc en réalité que des corps microcristallins, on peut se demander maintenant s'ils ont une véritable personnalité. On doit répondre affirmativement, au vu de la théorie actuelle de l'allotropie. Ils ont en effet des propriétés essentiellement différentes de celles des corps cristallisés ordinaires, que l'on envisage leurs propriétés physiques ou chimiques.

(1) BERTHELOT et FABRE, *Ann. Ch. Phys.* (6), 1888, t. **14**, p. 101.
(2) A. DAMIENS, *Ann. Ch. Phys.* (9), 1922, t. **18**, p. 282.

Chaleur de cristallisation des corps amorphes.

Éléments	Auteurs	Références bibliographiques	Conditions d'expérience	Chaleur de cristallisation	
				négative	positive
	MM.			Cal.	Cal.
Soufre soluble	Berthelot	*Ann. Ch. Phys.* (4), **26**.462.1872.			+ 0,16
— insoluble.	—	— — —	18°		0,00
			112°		+ Q Cal.
— mou	—	— — —			+ 0,8 (variable)
Sélénium	Fabre	— — (6), **10**.472.1887.			+ 5,58
Tellure	Berthelot et Fabre	— — (6), **14**.92.1888.		— 24,09.	»
—	Damiens	— — (9), **18**.282.1922.			+ 2,63
Arsenic	Berthelot et Engel	— — (6), **21**.284.1890.			+ 1,00
Carbone	Berthelot et Petit	— — (6), **18**.80.1889.	en diamant		+ 3,34
			en graphite		+ 2,84
—	Priug et Fairlie	*Trans. Am. El. Chem. Soc.* (22), 487.1912	— d° — 1200°		+ 1,48
			1300°		+ 1,95
			1400°		+ 2,45
			1550°		+ 3,20
Silicium	Troost et Hautefeuille	*Ann. Ch. Phys.* (5), **9**.70.1876			+ 8,1
—	Berthelot	*Thermochimie*, **2**.741			+ 6,9
Silice	Tscheruobaeff	*Rev. Mét.*, **2**.729.1905			+ 0,9
—	Mulert	*Z. anorg. Ch.*, **75**.198.1912			+ 2,21
Silice	Ray	*Proc. Roy. Soc.* (A.), **101**.509.1922.			+ 6,95
$SiO^2.2ZnO$	Mulert	— *l. c.* —			+ 9,00
$SiO^2.2MnO$	—	— — —			+ 8,5

Propriétes différentes des corps dits « amorphes ». — Au point de vue chimique, les corps dits amorphes se distinguent par une activité plus grande, des vitesses de réaction plus élevées. Il peut arriver qu'ils aient une action sur des substances en présence desquelles les mêmes corps cristallisés paraissent ne pas réagir, mais on admet que l'inertie de ceux-ci n'est qu'apparente, et due au fait qu'ils agissent trop lentement en raison de leur plus faible surface pour que le phénomène soit sensible. Cependant, ce point de vue n'explique pas certains faits. Les propriétés différentielles bien connues des trois variétés de carbone sont assez distinctes pour permettre de les séparer, et dans ce cas particulier on peut s'étonner, par exemple, de la possibilité d'obtenir, avec le graphite, des oxydes graphitiques que ne donnent ni le carbone amorphe, ni le diamant. Les produits ne réaction devraient être identiques. Copisarow a fait remarquer à ce sujet que l'expérience de Debye et Scherrer sur le carbone amorphe ne prouve que l'existence de graphite dans le produit examiné, et l'absence d'autres formes cristallines, sans démontrer qu'à côté de ce graphite il n'existe pas aussi du carbone véritablement amorphe.

Au point de vue physique, les *densités* des corps dits amorphes apparaissent différentes, mais malheureusement, peu de déterminations précises et sûres ont été faites, la mesure exacte de la densité des poudres fines étant très difficile, en raison de leur porosité. En tenant compte de cette restriction importante, on peut cependant tirer des rares chiffres connus, la conclusion générale que la densité des corps amorphes semble plus faible que celle des mêmes corps cristallisés :

Densités comparées des variétés cristallisées et amorphes :

	Auteurs	var. cristallisée	var. amorphe
Arsenic....	Jolibois	5,79 (gris)	4,79
Carbone...	Le Chatelier et Wologdine	3,5 (diamant) 2,255 (graphite)	1,80
Tellure....	Damiens	6,310	5,85

Toute erreur expérimentale mise à part, ce fait ne se comprend que si les corps examinés sont vraiment amorphes, ou si, leur forme solide amorphe étant en réalité microcristalline, correspond à une forme moléculaire ou cristalline différente de la forme normale. La densité croissante des oxydes sous l'influence d'une température de plus en plus élevée pourrait être attribuée, d'après Hedvall *(loc. cit.)* à l'expulsion de gaz.

A côté de la densité, la considération des *points de fusion* et surtout celle des *tensions de vapeur et de la solubilité* présente un grand intérêt.

L'étude des courbes d'équilibre et celle des diagrammes d'état conduit à cette conclusion que les liquides surfondus ont des points de fusion inférieurs, des tensions de vapeurs et des solubilités supérieures à ceux des cristaux stables. On doit alors rechercher quelles sont les caractéristiques des corps amorphes qui ne

sont pas des liquides surfondus, et que l'on regarde, aujourd'hui, comme microcristallins, ce qui revient à demander si la grosseur d'un cristal a une influence sur ses constantes physiques.

Depuis longtemps un fait voisin est théoriquement établi. M. Le Chatelier montrait en 1899 (1) qu' « une petite goutte d'eau n'a pas la même tension de vapeur qu'une masse d'eau de dimensions finies».

D'une manière générale, la forme des surfaces de contact des phases en présence influe sur les équilibres, en raison des phénomènes capillaires (2).

Il serait du plus grand intérêt de pouvoir faire des déterminations à ce sujet, mais de telles mesures sont souvent impossibles ou très difficiles. Aux températures où il faut porter les substances solides pour les fondre, ou pour obtenir des tensions de vapeur mesurables, elles se transforment eu gros cristaux, et les chiffres obtenus n'ont plus de sens. Seule, l'étude de la solubilité est facilement accessible à l'expérience à basse température.

La variation du point de fusion avec la division du cristal est cependant admise. Tammann (3) en a établi récemment la théorie, et des expériences de Meissner (4) ont montré que la température de fusion s'abaisse de quelques dizaines de degrés quand on accroît, entre de faibles limites, la division d'un cristal.

Il serait important de disposer à ce point de vue de mesures quantitatives nombreuses.

On considère de même que la solubilité et la tension de vapeur d'un cristal croissent avec sa division, et cet ensemble de considérations permet de donner à certains faits une interprétation qui leur manquait jusqu'ici :

1° Lorsque l'on veut agglomérer un précipité, en vue d'une séparation analytique, par exemple, on l'abandonne pendant un certain temps à une température choisie. Si l'on suit le phénomène au microscope, on voit croître la dimension des particules. Il y a transport de la matière de certains des cristaux sur d'autres, et ce sont les plus petits qui disparaissent. La température de l'ensemble étant uniforme, il faut admettre que ce transport résulte de la solubilité plus élevée des particules les plus petites;

2° Lorsque l'on chauffe certaines substances très divisées, on les voit dans beaucoup de cas se concréter, ou plus exactement, recristalliser sur place sans distillation apparente. On sait, par exemple, que les métaux très divisés préparés en vue d'opérations catalytiques ne doivent pas être portés à une température trop élevée, les propriétés catalytiques pouvant ainsi disparaître. Le fait a été souvent noté. Récemment, il a été spécialement étudié par Wright et Smith (5) sur des métaux très divisés obtenus par dépôt électrolytique, l'argent, le cuivre, le fer, le platine, le palladium. Ces auteurs ont attribué le phénomène d'agglomération constaté sur

(1) Le Chatelier, *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 497.

(2) Voir Bouasse, *Cours de Thermodynamique*, 1913, 3e édit., t. 1, p. 306; t. 2, p. 325.

(3) Tammann, *Z. an. Ch.*, 1920, t. **110**, p. 166.

(4) Meissner, *Z. an. Ch.*, 1920, t. **110**, p. 169.

(5) Wright et Smith, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1683.

ces métaux à une sorte de ramollissement, se produisant à des températures très inférieures aux points de fusion, et à la tension de vapeur anormale en raison de l'extrême division;

3° Enfin, certaines propriétés très importantes des métaux peuvent être aisément comprises à l'aide des notions précédentes, et tout d'abord celles qui sont relatives au phénomène d'écrouissage. Tout métal écroui est formé de grains cristallins d'autant plus petits que le traitement a été plus énergique. Il est instable et se modifie par recuit. Le recuit qui provoque la formation de gros cristaux stables se produit par chauffage à des températures variables ou même spontanément à la température ordinaire pour certains métaux : étain, aciers, laitons, etc...

Un effet d'écrouissage peut être obtenu par forte compression. M. Hanriot (1) a montré que, jusqu'à 10.000 kg., l'écrouissage peut être réalisé sans déformation. Kahlbaúm (2) avait étudié le phénomène jusqu'à 20.000 kg. Spring (3) a démontré que, en exerçant des pressions considérables sur des métaux, dans des conditions où ils peuvent sortir du cylindre qui les contient par un trou très petit, il se produit une sorte de « fusion », un « fluage », et il a appelé « état amorphe » des métaux leur état après ce traitement. Ici encore le recuit fait disparaître cet état particulier, en provoquant une recristallisation. Il faut comprendre que ces effets d'écrouissage par forte compression sont dus à la rupture et à la division des cristaux. Les densités mesurées par Spring varient en effet extrêmement peu, comme le montrent les chiffres suivants :

	Métal flué	Métal recuit
Plomb	11,335	11,341
Etain...............	7,3011	7,3137
Cadmium	8,656	8,6633
Argent..............	10,248	10,2696
Bismuth...........	9,852	9,8354

En conclusion, si nous essayons d'avoir une vue d'ensemble des faits que nous venons d'exposer, il apparaît que les gros cristaux constituent la forme vraiment stable à l'état solide. Instables ou métastables, microcristallins ou non, les corps dits amorphes sont amenés à cristalliser en raison de leur solubilité ou de leur tension de vapeur élevée, et cette transformation est exothermique et irréversible.

Les faux équilibres cristallins. — Notre attention doit maintenant se porter sur les cristaux eux-mêmes. Ayant étudié leurs conditions normales d'équilibre, nous devons rechercher leurs propriétés à l'état de faux équilibre, instable ou métastable.

Il y a longtemps que furent faites des mesures sur la vitesse de transformation de cristaux en « surfusion cristalline », c'est-à-dire en dessous de leur point de transformation normale, et en « surchauffe

(1) Hanriot, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1502.
(2) Kahlbaum, *Journ. Ch. ph.*, 1904, t. **2**, p. 537.
(3) Spring, *Journ. Ch. ph.*, 1903, t. **1**, p. 593.

cristalline », c'est-à-dire au-dessus de ce point. Gernez (1) a fait à ce sujet sur le soufre clinorhombique des observations d'une grande précision : voici quelques-uns des points observés :

Température....	—23°	—10	0°	29°,8	44°	71°	91°	94°,6
Durée p^r 10 mm.	500^m	347^m	130^m	23^m,20	12^m,5^s	18^m,11^s	137^m	570^m

Comme la remarque en a été faite pour les liquides surfondus, la courbe de vitesse de transformation en dessous du point de transformation présente donc un maximum très net, vers 44° dans le cas du soufre, La notion de métastabilité s'impose ici encore. En des-

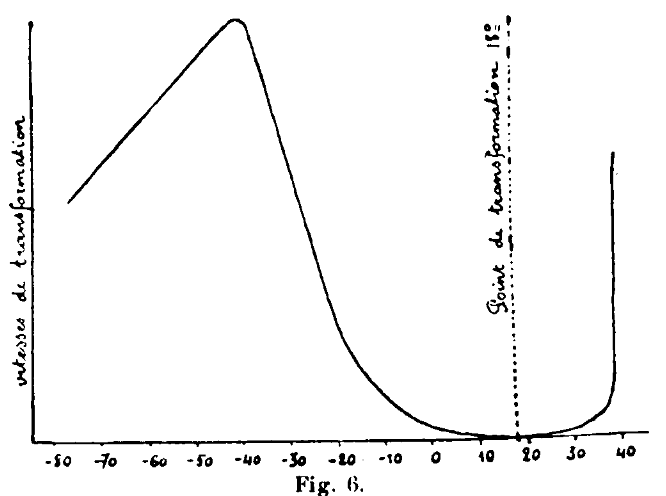


Fig. 6.

Etain quadratique en surfusion cristalline { Etain gris en surchauffe cristalline.

Courbe des vitesses de transformation de l'étain. (Cohen.)

sous de —23°, les deux variétés, orthorombique et clinorhombique, sont pratiquement stables en présence l'un de l'autre.

Pour la même raison, Gernez (2) a pu conserver du biiodure de mercure jaune pendant dix ans, au contact de cristaux rouges, sans transformation à la température ordinaire.

Tammann (3) a aussi fait, sur ce sujet, de très nombreuses déterminations. Il a retrouvé le maximum découvert par Gernez. De même, au cours de l'étude très remarquable qu'il a faite de l'allotropie de l'étain, M. Cohen (4) étudia les vitesses de transformation de l'étain quadratique en étain gris en dessous de 18°. Le maximum se place à — 48°, comme le montre la courbe ci-jointe (*fig.* 6). On voit, en outre, qu'au-dessus du point de transformation 18°, la

(1) Gernez, *C. R.*, 1885, t. **100**, p. 1343, 1382.
(2) Gernez, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1015.
(3) Tammann, *Krist. u. Schm.*, 1903, p. 131.
(4) Cohen, *Z. ph. Ch.*, 1899, t. **30**, p. 601 ; 1900, t. **33**, p. 57 ; 1900, t. **35**, p. 588 ; 1901, t. **36**, p. 513 ; 1904, t. **38**, p. 243 ; 1904, t. **50**, p. 225.

transformation inverse de l'étain gris en étain quadratique possède une vitesse constamment croissante avec la température. Effectivement, la métastabilité ne s'observe pas au-dessus du point de transformation.

Comme dans le cas des liquides surfondus, certaines substances ont une action catalytique pour activer ces vitesses de transformation. Leur présence a pour effet de prolonger plus ou moins notablement la zone d'instabilité.

Ces points très nets étant acquis, il reste, pour résoudre l'ensemble des problèmes posés par l'étude des faux-équilibres des cristaux, à étudier le mode de formation des germes, comme cela fut fait pour les liquides surfondus. Une telle étude ne paraît pas avoir été envisagée jusqu'ici dans le cas des variétés allotropiques cristallisées, et il semble qu'il y a pour cela une raison bien évidente. Cette recherche est, en effet, le plus souvent très difficile en raison de la coloration identique présentée par les deux variétés, ce qui ne permet pas de distinguer des germes de l'une dans la masse de l'autre. Dans le cas des liquides surfondus, au contraire, l'expérience a pu être faite, parce qu'il est relativement aisé de dénombrer des particules solides dans un milieu liquide.

L'iodure mercurique se prête cependant à des déterminations en raison des colorations jaune et rouge, très différentes de ses deux espèces, et nous avons pu faire, effectivement, des mesures assez précises pour connaître la loi du phénomène.

Opérant sur de très gros cristaux, dont les surfaces étaient respectivement 0cq63, 0cq,69 et 0cq,78, nous avons constaté (1) en trempant, d'une température supérieure au point de transformation, à des températures variables, inférieures à ce point, que le nombre des germes formés sur l'unité de surface dans l'unité de temps est toujours croissant avec l'abaissement de température.

Pour faire une telle constatation, le cristal fut disposé dans un tnbe de quartz transparent. Le point de transformation étant 127°, on a maintenu le tube plusieurs minutes dans un bain de glycérine à 155°, où le cristal devient rapidement jaune, puis on l'a trempé dans un bain d'eau portée à des températures variées. On a déterminé le temps écoulé avant l'apparition du premier point rouge, et l'on a compté le nombre de germes distincts sur une face, trois secondes plus tard; le dernier chiffre a été exprimé par centimètre carré.

Voici les résultats obtenus entre 40° et 100° :

Température de trempe	Temps pour apparition de la phase rouge en secondes	Nombre de germes observés	Nombre de germes par cm²
40°-41°	7	28	36
50°-51°	6,5	18	25
59°-60°	6	14	18
67°-68°	5,4	12	10
76°-77°	9	8	10
86°-87°	9,2	4	5
100°	9	3	4

(1) A. Damiens, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 326.

Les chiffres donnés sont des moyennes de plusieurs essais faits dans les mêmes conditions. On voit que, dans les limites de l'expérience, le nombre des germes qui apparaissent s'accroît quand la température s'abaisse.

En dessous de 40°, le nombre des germes formés est trop élevé pour qu'une mesure soit possible par la méthode simple de numération que nous employions.

Par trempe à — 23°, la phase rouge apparaît en de nombreux

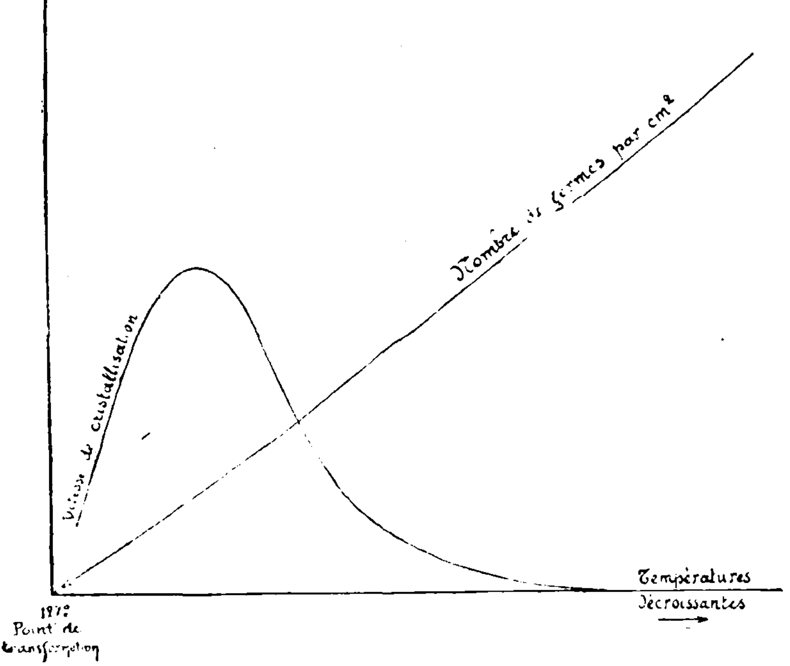


Fig. 7.

1° Courbe de formation des germes rouges dans l'iodure mercurique jaune en surfusion cristalline.

2° Courbe de vitesse de cristallisation.

points à la fois après environ 15 secondes. L'accroissement est très lent. Après 30 secondes, le nombre de germes rouges visibles est extrêmement élevé.

Lorsque l'on trempe l'iodure jaune de 155° à — 80°, où il reste jaune et homogène, et qu'on le réchauffe rapidement en portant le tube de — 80° à l'une des températures du tableau précédent (de 40° à 100°) ou à la température ordinaire (20°), on constate dans tous les cas que les points rouges apparaissent instantanément et en nombre extrêmement élevé. Il s'ensuit que la transformation du cristal jaune en cristal rouge est terminée presque instantanément, les germes à partir desquels évolue la transformation étant très nombreux et très rapprochés les uns des autres.

En trempant à la température de l'air liquide, les résultats sont du même ordre, mais la transformation après réchauffement est encore plus rapide.

La courbe de formation des germes en fonction de la température ne présente donc pas de maximum (*fig.* 7). Elle est différente de la courbe correspondante des liquides surfondus.

De plus, *la loi qui régit la formation des germes rouges à l'intérieur des cristaux jaunes en surfusion cristalline est tout à fait différente de leur loi d'accroissement. La trempe ne laisse pas le cristal dans l'état où il était à la température d'origine.*

Principe d'Ostwald. — Pour clore cet exposé relatif aux faux équilibres, amorphes ou cristallins, il nous reste à examiner ce qui se produira si nous pouvons amener du soufre liquide par exemple, à l'état de surfusion, dans la zone de stabilité du soufre orthorhombique, en prolongeant suivant F'X sa courbe de tension de vapeur (*fig.* 1). Donnera-il en cristallisant du soufre orthorhombique qui est alors la forme stable, ou d'abord du soufre clinorhombique qui évoluera ensuite selon sa nature instable dans ces conditions?

Un principe énoncé par Ostwald répond à cette question. C'est la seconde hypothèse qui se vérifie. A partir d'un état en faux équilibre, la transformation qui se produit est celle qui correspond à la moindre perte d'énergie.

Cette règle s'applique aussi bien à partir de liquides surfondus que de solutions sursaturées, de vapeurs sous-refroidies, ou de variétés solides en surfusion cristalline.

Équilibres homogènes. — Allotropie dynamique.

Tous les faits examinés jusqu'ici se rattachent à des équilibres hétérogènes, c'est-à-dire où interviennent deux phases non miscibles. Ils ne permettent pas de rendre compte de tous les phénomènes connus d'allotropie, dont un groupe correspond à des équilibres homogènes, ne comportant, par conséquent, qu'une seule phase.

De tels équilibres homogènes existent certainement à l'état gazeux, en solution et à l'état liquide entre atomes ou molécules, ionisés ou non. Nous examinerons si l'on doit envisager aussi leur existence à l'état solide.

Les gaz

On ne discute plus, aujourd'hui, la nature polyatomique de certaines molécules gazeuses, démontrée par la mesure des densités de vapeur et par le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant. Lorsque l'on échauffe des gaz, ainsi formés de molécules polyatomiques, on constate que la densité diminue rapidement à partir de certaines températures. La remarque en fut faite pour la première fois par H. Sainte-Claire-Deville et Troost sur le sélénium (1) et par Meyer sur le soufre (2).

(1) Sainte-Claire-Deville et Troost, *C. R.*, 1863, t. **56**, p. 891.
(2) Meyer, *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 2258.

Pour expliquer ces anomalies, deux causes sont possibles : ou bien le coefficient de dilatation de ces gaz devient à haute température beaucoup plus élevé que celui de l'air, ou bien la molécule polyatomique se scinde en molécules moins lourdes ou en atomes. C'est cette dernière hypothèse qui est admise de nos jours où de très nombreux faits sont connus.

L'étude de la dissociation des gaz est aujourd'hui très avancée. Elle présente l'intérêt considérable de nous renseigner sur les forces qui relient les atomes dans la molécule, et ce problème est ici posé d'une façon particulièrement suggestive, puisque tous les atomes sont identiques, dans le cas des corps simples, comme le sont les molécules dissociées dans le cas des corps composés.

On appelle « état de dissociation » le stade intermédiaire qui peut ainsi se présenter entre deux états de gaz parfaits.

Ces équilibres homogènes sont caractérisés par le fait que, à pression constante, la concentration des constituants équilibrés intervient sur leur proportion relative, ce qui ne se produit pas pour les équilibres hétérogènes étudiés antérieurement. La règle des phases montre, en effet, que la variance s'accroît d'une unité quand l'une des phases disparaît. Dans le cas présent, nous avons $N = 1$, $\varphi = 1$, $V = 2$. Les équilibres sont liés à deux des facteurs en jeu : température, pression, concentration.

En règle générale, toute dissociation est ici endothermique. Il s'ensuit que, dans la zone d'équilibre, l'échauffement augmente toujours la dissociation. L'ozone fait exception ; nous en reparlerons. La dissociation est de même accrue par la diminution de pression ou de concentration, toute dissociation s'accompagnant d'augmentation de volume.

Propriétés particulières des gaz dissociés. — Pour étudier la dissociation gazeuse à haute température, on a utilisé la méthode des densités (1). Nernst a fait des mesures jusque 2000° (2). On a étudié les spectres d'absorption, on a employé la méthode dite « des explosions » consistant à provoquer une explosion à volume constant d'un mélange gazeux combustible renfermant le gaz étudié (3) ; on détermine les pressions initiale et finale, et l'on étudie la loi de refroidissement du gaz, qui fait connaître la courbe des chaleurs spécifiques. La chaleur spécifique d'un gaz dissociable s'accroît avec la température de façon anormale, de la valeur nécessaire pour dissocier de nouvelles molécules.

D'autre part, la conductibilité calorifique est accrue ; dans les parties plus chaudes, en effet, les molécules se dissocient, ce qui absorbe de la chaleur, contrairement à se qui se produit dans les parties plus froides où il y a recombinaison, c'est-à-dire dégagement de chaleur (Goldschmidt) (4).

(1) MEYER, Problème de l'atomistique, Lubeck, 1912.

(2) NERNST, *Chim. Gén.*, 1911, t. **1**, p. 290.

(3) BUNSEN, *Pogg. Ann.*, 1867, t. **131**, p. 161. — PIER, *Z. El.*, 1909, t. **15**, p. 536 ; 1910, t. **16**, p. 261.

(4) GOLDSCHMIDT, Sur les rapports entre la dissociation et la conductibilité thermique des gaz, Bruxelles, 1902.

D'une manière générale, il y a recombiuaison par refroidissement. Si l'on essaie de séparer les molécules les plus légères par diffusion, on n'obtient en raison de ce lait aucun résultat.

Dans le cas de l'oxygène, on obtient cependant un résultat inattendu Les atomes libérés à haute température se combinent à des molécules diatomiques non dissociées, pour donner l'ozone. Ce composé est endothermique à partir de l'oxygène diatomique, et certainement exothermique à partir des atomes, de sorte que sa formation, d'abord facilitée par élévation de température, passe par un optimum (1). Il semble que le caractère présenté par l'oxygène peut en outre être observé dans certaines conditions avec d'autres gaz. On a pu préparer de l'hydrogène triatomique, et l'azote dit actif, encore très imparfaitement connu, est peut-être un corps de nature comparable.

Nous indiquerons les molécules et les atomes qui ont été mis en évidence pour les différents gaz ou vapeurs :

	Obtenu à des températures variables	Chaleur de dissociation	Obtenu par des moyens particuliers
Hydrogène	H^2 — H	130 C	H^3
Chlore	Cl^4		
	Cl^2 - Cl	113	
Brome............	> Br^2		
	Br^2 - Br	57	
Iode..............	I^2 — I	35,07	
Oxygène	O^4 - O^2 — O?		O^3
Soufre	S^8–S^6	29	
	S^6 S^2	64	
	S^2 — S	120	
Sélénium	Se^6 Se^2 - Se		
Tellure...........	Te^2 - Te		
Azote	N^2		Azote dit actif
Phosphore........	P^4—P^2	50,03	
	P		
Arsenic...........	As^4-As^2-As		
Antimoine........	Sb^4-Sb^2-Sb		
Potassium........	K^2—K		
Bismuth	Bi^2 - Bi		
Zinc..............	Zn		
Cadmium	Cd		
Mercure..........	Hg		

(1) Briner, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1151.

Ce tableau montre que l'existence des atomes libres a été prouvée pour presque tous les corps simples étudiés, ce qui donne à penser qu'à température suffisamment élevée, les atomes existent seuls, et que les molécules, toutes exothermiques à partir de ces atomes, n'ont probablement toutes qu'une zone limitée de stabilité. On peut, en outre, constater que la chaleur de dissociation des molécules est en général très élevée dans les cas étudiés.

Les solutions

Des équilibres comparables aux précédents ont, en outre, été mis en évidence en solution, mais dans quelques cas seulement.

Sur l'iode particulièrement, beaucoup de travaux ont été faits, dont il est d'ailleurs difficile de tirer une idée d'ensemble simple, l'état moléculaire différent de l'iode se compliquant de la formation de complexes par union avec le dissolvant. D'après MM. Henri Gautier et Charpy (1), il existe dans les solutions brunes des molécules I^4, et le poids moléculaire tend vers celui correspondant aux molécules I^2 dans les solutions violettes. Par échauffement, il y a éclaircissement des solutions brunes et, par conséquent, apparence de dissociation.

M. Gaubert (2), étudiant l'évaporation d'une solution de soufre dans le tétrabromure d'acétylène, a vu se déposer un mélange de cristaux clinorhombiques et orthorhombiques. La proportion de ceux-ci augmente quand la température diminue. Il est possible que ces remarques doivent être rattachées à l'existence en solution de différentes molécules de soufre correspondant aux deux variétés solides.

On connaît, par ailleurs, plusieurs exemples d'isomères chimiques susceptibles de se transformer l'un dans l'autre, et formant des équilibres en solution.

Il s'ensuit que, si l'étude des solutions est beaucoup moins avancée que celle des gaz, il est évident que les phénomènes observés ici doivent être rapprochés des précédents.

L'état liquide.

A l'état gazeux ou dissous, l'état moléculaire peut être connu par la mesure des densités de vapeur et par les déterminations cryoscopiques. A l'état liquide ou solide, aucune méthode directe ne permet d'atteindre le même résultat. On ne dispose que de formules empiriques ou déduites de certaines considérations théoriques. Toutes tendent à établir qu'un rapport déterminé entre certaines constantes physiques est le même pour tous les corps (3). Les exceptions constatées sont rapportées à des polymérisations. Voici

(1) H. Gautier et Charpy, *C. R.*, 1890, t. **110**, p. 189; 1890, t. **111**, p. 645.
(2) Gaubert, *Bull. Soc. min.*, 1905, t. **28**, p. 157.
(3) Ch. Maurain, Les états physiques de la matière. Alcan., 1910, *Rev. Gén. Sc.*, 15 janvier 1910.

à quels résultats on est arrivé, comparativement à ce que nous savons par ailleurs de l'état gazeux :

	État			Auteur
	gazeux	liquide	solide	
Soufre	8	12	12	Longinescu
—	»	12	»	Vernon
—	»	8	»	De Forcrand
Phosphore	4	9	12	Longinescu
—	»	4	»	Vaubel, Ramsay
Chlore	2	3	»	Longinescu
Aluminium	»	»	49	—
Potassium	»	132	60	—
Sodium	»	108	56	—
Lithium	»	»	146	—
Magnésium	»	»	151	—

Mais les phénomènes sont-ils tellement simples ? Si, comme il est probable, il peut exister, à l'état liquide ou solide, des molécules polyatomiques, celles-ci peuvent-elles se dissocier par échauffement ? L'expérience manque, ici, presque absolument. Dans le cas du soufre liquide seulement, on observe une variation tellement discontinue de propriétés qu'une évolution de l'état moléculaire apparaît alors comme une conséquence certaine. La fusion se produisant vers 115°, l'ébullition à 445°, on constate l'existence d'un maximum de viscosité vers 220°. D'autre part, Gernez a montré que le point de solidification du soufre fondu varie entre 112°,2 et 117°,4, selon la température où il a été chauffé. Par trempe à partir de températures variées, on obtient par ailleurs du soufre solide de propriétés très différentes, soluble ou insoluble dans le sulfure de carbone. Les études minutieuses poussées jusqu'à nos jours ont permis de mettre en évidence trois variétés différentes de soufre dans le soufre liquide, mais la question n'est pas encore complètement éclaircie.

Ce que nous pouvons en retenir provisoirement, c'est la démonstration de l'existence possible de molécules différentes en équilibre à l'état liquide. Nous remarquerons le manque presque absolu de documents expérimentaux permettant de généraliser cette observation.

L'ÉTAT SOLIDE.

Si nous considérons maintenant au même point de vue l'état solide, nous allons voir que la question reprend un intérêt considérable.

En 1899, M. Le Chatelier (1) faisait remarquer que les principes énoncés précédemment sur les lois des transformations allotropiques à l'état solide peuvent, parfois ne pas s'appliquer simplement. Il est incontestable que certaines transformations réversibles s'effectuent intégralement à une pression et à une température invariables, mais il n'en est pas toujours ainsi. La transformation magnétique du nickel se fait certainement dans un intervalle d'une vingtaine de degrés, et aussi celles du cobalt et du fer. Il pourrait y avoir, dans ce cas, une zone de transformation dans laquelle les deux variétés solides seraient en équilibre, les proportions relatives de chacune d'elles étant bien définies pour une température donnée. M. Le Chatelier a de plus indiqué combien l'étude de telles transformations est difficile dans le cas des solides, l'absence presque complète de diffusion étant pratiquement un obstacle à l'établissement d'un état d'équilibre réversible.

D'autre part, Tammann (2) a montré que le phénol présente deux variétés pouvant, en apparence, devenir stables l'une en présence de l'autre (*fig.* 8).

On voit dans la courbe exprimant ce phénomène trois zones : l'une où l'espèce I est stable, l'autre où l'espèce II est stable, la troisième enfin où l'on ne peut obtenir la transformation ni de l'une ni de l'autre espèce. Duhem (3) a montré qu'il ne fallait voir là qu'un phénomène de faux équilibre.

Cette interprétation très juste, d'ailleurs admise par Tammann, s'impose évidemment. S'il s'agissait ici d'un phénomène d'équilibre, on verrait une transformation se produire dans un sens ou dans l'autre.

Les remarques faites par M. Le Chatelier et, d'autre part, les phénomènes précédents observés par Tammann, suffisent à montrer les difficultés considérables que présente l'étude de l'état solide.

La théorie de M. Smits. — Une théorie a été cependant énoncée il y a quelques années, tendant à modifier absolument les idées admises jusqu'ici à ce sujet.

C'est M. Smits qui lui a donné toute son ampleur, et la publication récente d'un important ouvrage traduit en langue française (4), lui a donné une grande diffusion. Cette théorie, dite dynamique, a été rapidement adoptée par plusieurs physico-chimistes (5). Le développement qu'elle a pris, les conséquences qui en ont été tirées, vont nous conduire à porter sur elle notre attention.

Elle admet en principe qu'*une phase, même solide et cristalline*,

(1) H. Le Chatelier, *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 497.

(2) Tammann, *Krist. ü. Schm.*, 1903, p. 108.

(3) Duhem, *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles* 1901 (1), t. **6**, p. 99. — *Thermodynamique et Chimie*, 1910, p. 482.

(4) Dr A. Smits, *Z. ph. Ch.*, 1911, t. **76**, p. 421 ; 1911, t. **77**, p. 377; 1913, t. **82**, p. 657; 1913, t. **84**, p. 250. La théorie de l'allotropie, trad. Gillis, Gauthier-Villars, édit., 1923.

(5) W. Lewis, *Traité de Chimie physique*, 1921, t. **2**, p. 263.

peut être constituée par plusieurs espèces de molécules en équilibre. Ce point de vue semble découler logiquement des observations

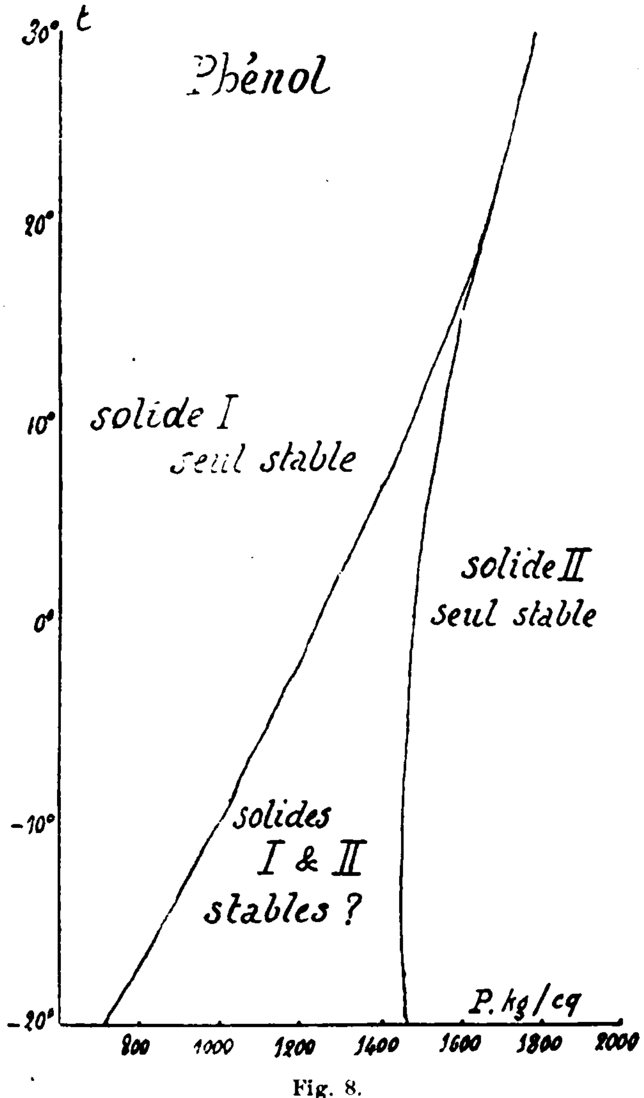


Fig. 8.
Transformation des 2 variétés de phénol.
(Tammann.)

faites sur les gaz, et on peut ne voir là qu'une extension à l'état solide et à l'état liquide des conclusions acquises à l'état gazeux. Cette idée étant admise, il s'ensuit que *les constantes physiques varient pour un même corps avec les traitements qu'ont subis les*

échantillons examinés, par suite de phénomènes de trempe. Ces conséquences sont très importantes. Elles privent, en effet, le chimiste d'un moyen classique de définir les corps simples et composés, et de reconnaître leur pureté.

Le point de vue est extrêmement large. Voici comment l'auteur lui-même s'exprime :

« Quand une substance peut donner lieu à plusieurs phases de même espèce, nous parlerons d'*allotropie de phase*, et nous dirons que les deux phénomènes, complexité de phase et allotropie de phase, présentent un rapport de cause à effet *qui fait dépendre toujours l'allotropie des phases de leur complexité*.

« Cette complexité tire son origine de l'existence de molécules de différentes espèces et états. Il s'agit alors de donner au terme « molécules » le sens le plus large, afin qu'il embrasse non seulement les diverses espèces de molécules, mais encore tous les produits de dissociation électrolytique comme les ions et les électrons, sans compter les atomes dans le cas des métaux. Il peut se faire que, par extension, des particules différeront l'une de l'autre uniquement par leur emplacement ou leur orientation différente dans le réseau cristallin.

« Cette hypothèse admet que le point de transition, de fusion, de vaporisation, ainsi que la température critique d'une substance allotropique, qui se comporte de façon unaire, c'est-à-dire « comme un système à composant unique », se rapportent non à une sorte de molécules, mais à l'équilibre interne entre les différentes espèces présentes. »

Nous pouvons, en effet, chercher à appliquer la règle des phases. Avec deux constituants, la variance est accrue d'une unité par rapport aux équilibres classiques. Le point de fusion, à évolution monovariante avec l'ancien point de vue, devient divariant, c'est-à-dire que la pression ne suffit plus à le fixer, mais que la concentration relative des deux constituants le fera varier aussi. D'où la variation possible de ce point, signalée plus haut, par suite de phénomènes de faux équilibre.

Il convient de remarquer que Marc (1) avait déjà appliqué une semblable théorie au sélénium : il existerait deux variétés de sélénium, l'une extrêmement peu conductrice, l'autre conductrice de l'électricité. Elles se transformeraient l'une dans l'autre par voie réversible sous l'influence de la chaleur ou de la lumière. Cette façon de voir a été reprise depuis par plusieurs savants (2), mais son premier auteur ne l'avait pas généralisée.

L'idée qu'elle comporte avait, d'autre part, été émise déjà comme une hypothèse vraisemblable par Cohen, Kruyt et par d'autres chercheurs (3).

(1) Marc, *Zeit. an. Ch.*, 1903, t. **37**, p. 459; 1905, t. **48**, p. 393; 1906, t. **50**, p. 446; 1907, t. **53**, p. 298.

(2) Kruyt, *Zeit. an. Ch.*, 1909, t. **64**, p. 305. — Pochettino *Nuov. Cim.*, 1912, t. **4**, p. 189. — Berger, *Zeit. an. Ch.*, 1914, t. **85**, p. 75. — Voir en outre Pélabon, *C. R.* 1921, t. **173**, p. 1166.

(3) Kruyt, *Zeit. phys. Ch.*, 1915, t. **89**, p. 464.

La théorie générale de l'allotropie de M. Smits présente l'intérêt d'apporter une explication qui manquait au phénomène de la transformation allotropique. Mais cet avantage n'a pas suffi pour lui attirer l'approbation de tous.

Tammann l'a particulièrement discutée dès sa publication, faisant ressortir la disproportion entre la conclusion étendue de son auteur et le peu de faits établis parallèlement. Une polémique très vive s'est, à ce propos, élevée entre Tammann (1) et M. Smits.

Plusieurs savants ont d'ailleurs adopté la théorie nouvelle et il n'est pas sans intérêt de grouper les expériences faites, de différents côtés, en vue d'une vérification, à côté de celles qui ont été faites par divers auteurs, sans idée préconçue, et que M. Smits a interprétées. (Voir tableau page 116).

On voit par ce tableau que les faits avancés pour former la base de la théorie sont relativement peu nombreux. Puisque, d'autre part, les conclusions qui en ont été tirées sont d'ordre absolument général, et qu'elles tendent à introduire cette notion que les « constantes physiques » ne sont pas des constantes, nous devons nous demander, avant d'adopter un tel point de vue, s'il est vraiment justifié.

Il ne nous semble pas utile de discuter la théorie dans son principe, comme l'a fait Tammann, en raison tout d'abord du fait que la discussion académique qui s'est élevée en 1913 entre ce savant et M. Smits n'a eu pour effet que l'énoncé d'arguments sans influence décisive sur l'opinion de l'un ou de l'autre contradicteur. Dans le domaine de l'abstraction, toute idée est défendable, et nous pensons que des faits expérimentaux nouveaux peuvent seuls apporter la lumière.

Il convient de remarquer à ce point de vue que les études faites sur le phosphore par M. Stock (2) n'ont confirmé ni les conclusions de MM. Cohen et Olie sur le phosphore rouge, ni celles de MM. Kruyt, Smits et de Leeuw sur le phosphore blanc. Les recherches de M. Jolibois (3) sur l'allotropie du phosphore en général ont de même montré que les constantes physiques de cet élément doivent garder leur sens ancien.

Pour le soufre, Gernez (4) a observé, dès 1883, que les mesures faites sur ce corps étaient peu concordantes. Ce fait est attribuable aux nombreux états que le soufre peut prendre et à l'inertie de ses transformations. Le point de transformation lui-même varie avec les conditions de préparation de l'échantillon. Duhem (5) a montré que le soufre cristallisé peut contenir du soufre insoluble, et le point de transformation croit alors avec la teneur en soufre insoluble. Les recherches étendues de Aten (6), celles de Beckmann,

(1) Tammann, *Zeit. phys. Ch.*, 1913, t. **82**, p. 172; 1913, t. **83**, p. 728; 1913, t. **84**, 733.

(2) Stock, *Chem. Zeit.*, 1910, t. **34**, p. 254. — *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 3497.

(3) Jolibois, Thèse sciences, Paris, 1910.

(4) Gernez, *C. R.*, 1883, t. **97**, p. 1366.1433.

(5) Duhem, *Zeit. phys. Ch.*, 1897, t. **23**, p. 254.

(6) Aten, *Zeit. phys. Ch.*, 1912, t. **81**, p. 257; 1913, t. **83**, p. 442; 1913, t. **86**, p. 1; 1914, t. **88**, p. 321.

Corps mis en jeu	Phénomènes observés	Auteurs et références
Soufre............	Variation du point de fusion du soufre rhombique de 110°,6 à 111°,4.	Kruyt. *Z. ph. Ch.*, **64**.513.1908. — **65**.486.1909. — **67**.321.1909. — **81**.726.1913. Smits. *Z. ph. Ch.*, **76**.421.1911. — **83**.221.1913. De Leeuw. *Z. ph. Ch.*, **83**.245.1913.
Phosphore rouge ou violet............	Variation de la densité avec les conditions de préparation.	Cohen et Olie. *Z. ph. Ch.*, **71**.1.1910.
	Variation du point de fusion de 589°,5 à 610°.	Smits et Bokhorst. *Z. ph. Ch.*, **91**.249.1919.
	Abaissement de tension de vapeur par élimination de pseudo-composants volatils, par évaporation fractionnée. Rétablissement par traitement à l'iode.	— — — .
Phosphore blanc...	Variation du point de solidification avec les traitements subis.	Smits et de Leeuw. *Z. ph. Ch.*, **77**.377.1911.
Sélénium..........	Variation de la conductibilité électrique et de la densité.	Divers.
Tellure...........	Variation de la densité avec les traitements subis par l'échantillon.	Cohen et Kröner. *Z. ph. Ch.*, **32**.331.1913.
Etain..............	Variation du point de fusion.	Smits et de Leeuw. *Z. ph. Ch.*, **77**.377.1911.
Iodure mercurique.	....	Smits. *Z. ph. Ch.*, **76**.421.1911. Smits et Bokhorst. *Z. ph. Ch.*, **89**.365.374.1914.
Cyanogène........	Variation du point de fusion de 27°,67 à 27°,92.	Terven. *Z. ph. Ch.*, **91**.469.1916.
Cristobalite........	{ β ayant été obtenue à 1600° $\rightarrow \alpha$ (à 238°). Le même échantillon à 270° : $\alpha \rightarrow \beta$. { β obtenue à 1000° $\rightarrow \alpha$ (198°) $\alpha \rightarrow \beta$ (220°)	Fenner. *Amer. J. of Science*, **36**.331.1913. — *Z. an. Ch.*, **35**.85.1914.

Paul et Liesche (1) ont montré que le point de fusion peut ainsi varier de 114°,5 à 119°25. Il y aurait intérêt à savoir si, dans les expériences rapportées plus haut, les faibles variations du point de fusion constatées — au plus de 0°,8 — ne doivent pas être attribuées à une cause de cet ordre.

D'autre part, pour le sélénium, Kruyt ayant avancé que la densité de ce corps peut varier, lorsqu'il a été chauffé ou qu'il est éclairé, Ries (2) a montré que ses expériences étaient entachées d'erreurs.

Enfin, pour l'interprétation donnée aux expériences de Fenner sur la cristobalite, il faut remarquer que cette variété de silice n'est stable que vers 1500° et que les transformations constatées appartiennent au domaine des faux équilibres.

Devant ces incertitudes, et en raison de l'importance de la question posée, nous avons soumis à une critique expérimentale serrée quelques-uns des principaux faits sur lesquels est aujourd'hui basée la théorie de M. Smits. Nous avons examiné, jusqu'ici, l'iodure mercurique et le tellure, qui sont deux exemples très importants.

L'allotropie dynamique de l'iodure mercurique. — On sait que l'iodure mercurique se présente sous deux modifications, l'une rouge, stable au-dessous de 127°, et l'autre, jaune, stable au-dessus de ce point de transformation. On constate que, si l'on chauffe ce corps sous sa forme rouge, sa coloration devient de plus en plus foncée, à mesure que la température s'élève; il prend la forme jaune à 127° et celle-ci devient de plus en plus orangée à mesure qu'on approche du point de fusion. Le liquide obtenu est rouge.

Pour expliquer ces faits, M. Smits considère qu'il existe deux molécules différentes d'iodure mercurique : il les désigne par les lettres α et β. Les deux modifications rouge et jaune sont des cristaux mixtes en équilibre interne. La modification rouge, par exemple, est riche en molécules d'espèce β, la modification jaune est riche en molécules α, le liquide rouge est riche en molécules β.

Nous ne chercherons pas à discuter les diagrammes assez complexes auxquels aboutit M. Smits, mais il nous semble qu'une remarque s'impose dans le cas particulier de l'iodure mercurique. Le diagramme exprimant la concentration relative des deux espèces α et β en fonction de la température est formé de courbes dont les orientations n'ont qu'une valeur qualitative. Il a l'aspect ci-contre « au voisinage du point de transformation » (*fig.* 9).

Il est aisé de remarquer que l'interprétation donnée est en contradiction avec la loi du déplacement de l'équilibre. Au point de transformation, l'équilibre se déplace, en effet, dans le sens d'une plus forte concentration en α (jaune); au point de fusion au contraire, dans le sens d'une plus forte concentration en β (rouge). Or,

(1) Beckmann, Paul et Liesche, *Zeit. an. Ch.*, 1918, t. **103**, p. 189.
(2) Ries, *Physik. Zeitschrift*, 1911, t. **12**, p. 480.

la transformation de la variété rouge en jaune, et la fusion de la variété jaune sont des phénomènes endothermiques.

De même, on suppose que, par élévation de température, à partir d'un point inférieur au point de transformation et très rapproché

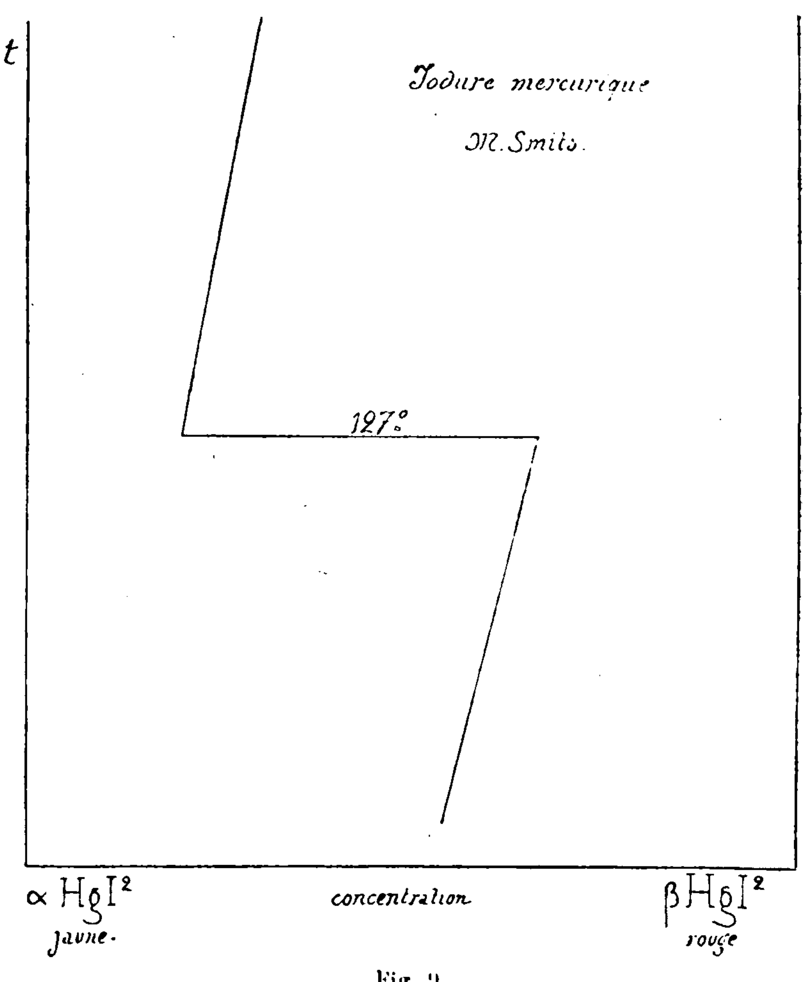


Fig. 9.

de celui-ci, l'équilibre se déplace dans le sens d'une plus forte concentration en β (rouge); au point de transformation immédiatement supérieur, dans le sens d'une plus forte concentration en α (jaune). Or, ces deux phénomènes inverses sont tous deux endothermiques.

Enfin, il est facile de montrer comment un tel système de courbes conduit à envisager qu'une même concentration pourrait corres-

pondre à l'équilibre à deux températures très différentes ce qui peut paraître singulier.

Pour justifier sa manière de voir, M. Smits (1) a chauffé de l'iodure mercurique, en tubes capillaires, dans un bain d'huile à 215° et l'a introduit rapidement dans un bain à 130°. Il a vu se produire en maints endroits une coloration rouge passagère, quoique la température de 130° soit supérieure au point de transformation. Il pense qu'en déplaçant rapidement la température, il empêche l'équilibre de s'établir, ce qui libère transitoirement une certaine quantité de l'espèce β rouge, dont la proportion équilibrée augmente avec la température.

L'expérience n'a pas été confirmée par Tammann ni par Hasselblatt (2), qui ont expliqué le résultat obtenu par M. Smits par le fait que, dans le passage d'un bain à un autre, la température pouvait, en certains points, s'abaisser au-dessous de 127°. Effectivement, M. Smits n'a jamais pu reproduire ultérieurement sa première observation.

En collaboration avec M. Bokhorst, il effectua alors des essais tout différents (3). Ces auteurs chauffent des petits tubes contenant le produit, vides d'air et scellés, les refroidissent brusquement dans l'air liquide et les laissent revenir à la température du laboratoire pour les observer. Ils pensent ainsi saisir la substance dans l'état où elle était à la température d'origine. Voici les observations faites :

Température de chauffe	Aspect après la trempe	Temps nécessaire pour	
		apparition de la phase rouge	transformation complète en rouge
192°	Jaune et homogène	2 min.	supér. 20m
203	—	1m,1/2	16 min.
220	—	1 min.	10
231	—	0m,20s	6
244	Non homogène (Points rouges)	instantané	3
251	—	—	[illegible]
254	—	—	1
255	—	—	0m,10s
257 (fondu).	Rouge foncé	—	instantané

Ces expériences tendent à prouver que la vitesse de l'apparition de la phase rouge à 18° est d'autant plus grande que la masse a été refroidie à partir d'une température plus élevée. Elles confirment,

(1) Smits, *Zeit. phys. Ch.*, 1911, t. **76**, p. 421.
(2) Hasselblatt, *Zeit. phys. Ch.*, 1913, t. **86**, p. 861.
(3) Smits et Bokhorst, *Zeit. phys. Ch.*, 1914, t. **89**, p. 365, 374.

d'après les auteurs, la théorie, parce que l'iodure mercurique jaune serait une solution solide de β HgI^2 (supposé rouge) et de α HgI^2 (supposé jaune), dont la teneur en β augmenterait la température (cela expliquerait pourquoi les cristaux jaunes prennent une couleur de plus en plus orangée quand on approche du point de fusion). Il s'ensuit que par refroidissement brusque on doit provoquer la séparation d'une certaine quantité de β, d'autant plus élevée que la température d'origine était plus élevée elle-même.

Nous avons répété (1) les expériences de MM. Smits et Bokhorst et en avons pleinement vérifié l'exactitude dans certaines conditions; mais en poursuivant l'étude, nous avons fait des constatations qui conduisent à modifier absolument l'interprétation donnée aux phénomènes.

Les faits observés ne sont conformes aux indications précédentes que si l'on utilise comme matière première de l'iodure mercurique rouge, tel que celui du commerce obtenu par précipitation. C'est une poudre extrêmement ténue, d'apparence amorphe ou microcristalline.

Si l'on répète les essais en employant un produit qui a été fondu, les observations sont très différentes. *Dans tous les cas, quelle que soit la température de chauffe, même quand cette température est à peine supérieure au point de transformation, à 135° par exemple, le produit trempé est entièrement rouge presque instantanément.* On peut faire la même remarque en employant des lamelles d'iodure mercurique sublimé, c'est-à-dire formé de cristaux assez volumineux.

Ce n'est donc pas la température à laquelle le produit a été porté qui influe sur la vitesse de formation des germes rouges et sur celle de leur développement. C'est la grosseur des cristaux. Plus les fragments sont volumineux, plus ces vitesses sont élevées.

Nous devons rapprocher de ce résultat le fait rapporté plus haut d'après Tammann, que, dans le cas des liquides surfondus, la masse de matière en jeu influe sur le nombre des germes.

Une preuve certaine de notre conclusion réside dans l'observation suivante. Si l'on répète l'un des essais de MM. Smits et Bokhorst, à partir d'iodure mercurique pulvérulent, on peut constater que celui-ci a acquis au cours de l'essai des propriétés nouvelles. En répétant, sur le même échantillon, la même expérience à l'une quelconque des températures examinées, on peut constater que, plus l'essai est répété, plus les vitesses de transformation deviennent élevées. La raison en est que, dès 150°, l'iodure mercurique est volatil, sa volatilisation devient rapide vers 190°, et par suite les cristaux peuvent grossir dans la masse en expérience, comme il est facile de s'en rendre compte par un examen au microscope ou même à l'œil nu.

La température de volatilisation rapide (190°) est précisément très voisine de celle où MM. Smits et Bokhorst ont pu commencer à mesurer des vitesses de transformation.

(1) A. DAMIENS, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 816.

Les recherches que nous avons continuées à la suite des précédentes, et rapportées antérieurement, nous ont permis d'entrer plus profondément dans la compréhension du phénomène. Non seulement la grosseur des cristaux influe sur la plus ou moins grande facilité de formation des germes, mais nous avons montré que, la température s'abaissant, le nombre de ceux-ci s'accroît parallèlement. A la température de l'air liquide choisie dans les essais précédents comme température de trempe, leur nombre est extrêmement élevé. Il a été démontré, d'autre part, par ces expériences que la trempe ne laisse pas le cristal dans l'état où il était à sa température d'origine.

Nos expériences n'ont donc pas confirmé l'interprétation donnée par MM. Smits et Bokhorst pour l'iodure mercurique.

L'allotropie dynamique du tellure. — Nous avons, d'autre part, repris (1) l'étude de MM. Cohen et Kröner sur le tellure, et nos recherches à ce sujet ont déjà fait l'objet d'une publication étendue. Nous en rappellerons seulement la ligne générale et la conclusion. Nous avons fait des mesures précises de la densité de tellure pur, obtenu de diverses manières. Les courbes d'échauffement et de refroidissement ont été, en outre, examinées et des déterminations calorimétriques ont été faites parallèlement.

Ces recherches ont montré que la densité du tellure obtenu par vaporisation (6,310) est invariable à toute température; celle du tellure cristallisé après fusion (6,236) tend au contraire vers la précédente par suite de recristallisation qui fait disparaître des cavités intercristallines. Ces deux produits sont identiques. Le tellure amorphe s'en distingue par sa densité plus faible (5,85), et par le fait qu'il donne la variété précédente par voie exothermique et irréversible, comme le veut sa nature amorphe, selon notre définition précédente.

Lorsque le chauffage d'un produit provoque une variation de sa densité, c'est toujours dans le sens d'un accroissement de celle-ci, quelle que soit la température mise en jeu. Il ne saurait pas être question ici d'allotropie dynamique, un tel phénomène devant se manifester par des variations réversibles des constantes physiques avec la température.

Nos essais n'ont donc pas vérifié l'hypothèse que la théorie de M. Smits s'applique au tellure, pas plus qu'à l'iodure mercurique. Si, revenant en arrière, nous reprenons l'ensemble des vérifications expérimentales qui ont été entreprises de la théorie nouvelle, nous voyons que celle-ci n'a pas été justifiée dans le cas du phosphore, du tellure, ni de l'iodure mercurique, et que la conclusion reste très douteuse dans le cas du soufre.

Il reste donc peu de faits. En attendant que ceux-ci soient, à leur tour, soumis à une nouvelle critique, on peut déjà conclure que la théorie dynamique de l'allotropie n'est certainement pas une théorie

(1) A. Damiens, *Ann. de Chim.*, 1922 (9), t. 18, p. 282.

générale applicable aux solides cristallisés. Si vraiment elle est alors justifiée, ce ne peut être que dans des cas très limités.

Dans l'état actuel de la question, les « constantes physiques » des corps cristallisés gardent leur signification classique.

Les expériences de M. Brereton Baker. — Nous devons maintenant rappeler les expériences bien connues de M. Brereton Baker (1) sur l'influence qu'une dessiccation intensive possède sur certaines constantes physiques de corps déterminés. Ceux-ci étant soumis pendant un temps très long, pouvant atteindre plusieurs années, à l'action déshydratante de l'anhydride phosphorique, les points de fusion, les points d'ébullition, les densités de vapeur, les tensions superficielles se trouvent largement déplacés. Voici les chiffres obtenus en examinant le point d'ébullition de plusieurs liquides :

Liquides examinés	Durée de la dessication en années	Point d'ébullition ordinaire	Point d'ébullition après dessication	Élévation du point d'ébullition
Brome	8	63°	118°	55°
Mercure	9	358	420°-425°	62
Hexane	8,5	68,4	82°	14
Benzol	8,5	80	106	26
Sulfure de carbone	27	49,5	80	30
Tétrachlorure de carbone	9	78	> 112	> 34
Éther éthylique	9	35	83	48
Alcool méthylique	9	66	> 120	> 54
Alcool éthylique	9	78,5	138	60
Alcool propylique	9	95	134	39

Dans tous les cas où la densité de vapeur fut déterminée parallèlement, elle fut trouvée très supérieure à la normale, ce qui prouve qu'il se produit une association. Pour l'alcool méthylique, par exemple, la densité de vapeur est plus que doublée ; pour l'éther, elle est triplée. La mesure des tensions superficielles des liquides démontre de même leur polymérisation.

La variation constatée est toujours de même sens. Les points de fusion sont notablement accrus dans les mêmes conditions. Par exemple, l'iode desséché fond à 116° (au lieu de 114°), le soufre à 117°,5 (au lieu de 112°,5), après un contact prolongé avec l'anhydride phosphorique.

Lorsque l'on réhydrate les substances ainsi modifiées, elles

(1) Brereton Baker, *J. Chem. Soc*, 1922, t. **121**, p. 568. — 1923, t. **123**, p. 1223.

reprennent leurs caractéristiques habituelles, rapidement ou lentement suivant les cas.

Ces polymérisations sont des phénomènes d'allotropie tout à fait inattendus, et que les théories classiques n'expliquent pas. M. Smits (1) pense que sa théorie permet, par contre, une interprétation. Les corps étant formés de plusieurs espèces de molécules en équilibre, « la dessiccation intensive déplace complètement l'équilibre interne du côté de l'un des pseudo-composants ». Il reste à montrer alors comment la disparition du catalyseur d'un milieu en équilibre peut provoquer un déplacement de l'équilibre à température constante.

On ne peut encore se prononcer sur ces points, dont l'intérêt est très attachant.

Les causes de l'allotropie.

Nous avons examiné jusqu'ici les manifestations du phénomène d'allotropie. Il nous reste à nous demander si nous pouvons avoir une idée de ses causes.

On en a toujours distingué trois possibles : le polymorphisme, c'est-à-dire un arrangement différent de molécules identiques, l'isomérie, disposition intramoléculaire différente, et la polymérie, c'est-à-dire un changement de la condensation moléculaire.

Nous avons longuement étudié les phénomènes qui se produisent à l'état amorphe, — gazeux, liquide ou solide, — la polymérie et l'isomérie peuvent seules intervenir dans ce cas.

A l'état solide cristallisé, un effet de polymorphisme peut, en outre, se produire. Haüy (2), Pasteur (3) considéraient que les substances dites polymorphes sont des isomères chimiques dans lesquels l'arrangement moléculaire est peu différent, de sorte que les propriétés chimiques ne sont que peu modifiées. Il apparaît, en effet, possible que le polymorphisme ne soit que l'effet d'une structure différente de la molécule chimique.

M. Wallerant (4) a fait remarquer, avec raison, que l'on ne pourra donner une théorie certaine du polymorphisme que lorsqu'on aura une bonne théorie de la cristallisation. L'étude de la réfraction des rayons X par les cristaux a récemment permis l'examen direct de l'architecture interne des cristaux, et il est probable que les progrès incessants de cette branche de la physique nous apporteront les faits définitifs attendus. Beaucoup de points importants sont acquis déjà, et nous avons eu l'occasion de mentionner ceux qui éclairaient certaines parties de notre sujet d'un jour nouveau.

L'idée générale qui semble se dégager est que les forces reliant les atomes ou les ions d'un cristal sont identiques aux forces chimiques, c'est-à-dire à la valence. Il en résulte que la valence joue probablement un rôle dans les phénomènes d'allotropie, et cette ques-

(1) Smits, *Kon. Akad. Wetensch.*, 1923, t. **26**, p. 266.
(2) Haüy, Traité de minéralogie, 1822.
(3) Pasteur, *Ann. Ch. phys.*, 1848 (3), t. **23**, 267.
(4) Wallerant, Traité de cristallographie, 1909.

tion prend un intérêt considérable de nos jours, en raison du fait que, pour les corps simples, il y a alors saturation de la valence d'un élément par celle d'un élément semblable.

Une théorie a été récemment exposée par Copisarow (1), admettant une relation entre la valence maxima des corps simples et leur nombre possible d'allotropes. Elle prétend même conduire à la constitution possible des allotropes.

Nous ne pouvons pas, dans le cadre qui nous est donné, entrer dans le détail de cette conception purement abstraite. Indiquons seulement sa ligne générale.

L'auteur calcule le nombre possible d'allotropes, d'après la valence, en tenant compte du fait que celle-ci peut être liée ou libre, et que l'atome peut être rigidement fixé ou non, selon qu'i a ou qu'il n'a pas trois au moins de ses valences saturées. Voici le résultat auquel on arrive :

Valences	Nombre d'allotropes possibles	Saturé. Valences fixées	Non saturé.	
			Fixation non rigide	Fixation rigide
0................	1			
1................	2	1	1	
2................	2	1	1	
3................	2	1	1	
4................ ou plus	3	1	1	1

L'auteur considère, par exemple, que les halogènes à haute température et probablement l'hydrogène naissant sont des exemples d'éléments monovalents contenant une valence libre.

L'incertitude d'une telle conception est évidente. Le soufre, pour ne prendre que cet exemple, possède 4 molécules différentes à l'état gazeux, 3 au moins à l'état liquide, et deux formes ayant une stabilité définie à l'état solide.

A une époque où se révèlent des moyens d'étude si pénétrants, où la matière se dévoile si complexe malgré son unité, il semble qu'il faille réserver toute opinion prématurée ou prévisionnelle. Les faits seuls doivent parler et, dans le domaine dont nous venons de tenter l'esquisse actuelle, leur portée sera probalement très grande.

Si la notion de valence doit intervenir, il faut que nous disposions à ce sujet d'une théorie parfaite. Il faut aussi que les phénomènes d'allotropie soient connus avec certitude. A ce point de vue,

(1) Copisarow, *Am. chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 1870.

nous possédons une base d'étude bien établie qui doit permettre d'élucider les points obscurs.

Sans nier l'immense intérêt des théories et des systèmes, il importe de faire ressortir comme conclusion de cet exposé l'importance prédominante des faits d'expérience. Imparfaitement observés, ils peuvent empêcher des généralisations justifiées ou conduire à des généralisations excessives : correctement établis, au contraire, ils doivent provoquer de fécondes évolutions d'idées.

L'esprit d'analyse et l'esprit de synthèse qui président aux progrès de la Science chimique doivent intervenir parallèlement et non isolément. Le premier, opérant par dissection, fournit au second des éléments qui seront coordonnés, et ce sont les idées ainsi dégagées, mais seulement ainsi, qui doivent permettre des progrès rapides, en nous fournissant des notions simples et précises, et en nous donnant le moyen de pousser plus loin nos investigations.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Séance du vendredi 28 décembre 1923.

Présidence de M. HALLER, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Russel L. JENKINS, M. S. Ph. D., de l'Université d'Illinois, Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon.

Fernand CHAMBRET, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 9, rue de la Victoire, à Lyon.

Henri PERRICHON, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 241, rue Duguesclin, à Lyon.

Jean SAVARD, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 78, boulevard des Belges, à Lyon.

Louis LEERS, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 87, rue Sébastien-Gryphe, à Lyon.

Maurice FLUCHAIRE, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 11, rue Pêcherie, à Tarare (Rhône).

M. Georges FLUSIN, professeur à la Faculté des Sciences, 35, rue de Turenne, à Grenoble.

M. Léon PIAUX, agrégé de l'Université, 41, rue Tahère, à Saint-Cloud (Seine-et-Oise).

Mlle RIPAN, chef des travaux à l'Institut de chimie analytique de l'Université de Cluj (Roumanie).

Est nommé membre auditeur :

M. Jean Xénophon CONTIADÈS, étudiant, licencié ès sciences, 12, rue des Ecoles, à Paris.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. MALAPRADE, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste I. C. N., présenté par MM. GUNTZ et TRAVERS.

M. Paul DENIS, ingénieur-chimiste E. P. C. I., licencié ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences, présenté par M. HALLER et Mme RAMART.

M. MORE, pharmacien, 22, rue Nicole, à Paris, par MM. BRIDEL et BOUGAULT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Thermochimie, de F. Bourion (G. Doin, éditeur).

Conférences de chimie minérale faites à la Sorbonne, de Marcel Guichard (Gauthier-Villars, éditeur).

Chimie des colloïdes et applications industrielles, de L. Meunier (J. B. Baillière, éditeur).

Leçons de pétrographie, de Jacques de Lapparent (Masson et C[ie], éditeurs).

Comparaisons des températures d'explosion calculées à partir des chaleurs spécifiques et des températures d'explosion calculées à partir des pressions explosives, de H. Muraour.

Développement des emplois du chlore liquide en Allemagne, de H. Muraour.

L'azote en Allemagne avant, pendant et après la guerre, de H. Muraour.

La variation de la chaleur spécifique des gaz avec la température, d'après les travaux les plus récents, de H. Muraour.

Recherches expérimentales sur les relations entre quelques composés oxygénés de l'azote, thèse de doctorat ès sciences, de A. Sanfourche.

Annales des services techniques d'hygiène de la Ville de Paris (Gauthier-Villars, éditeur).

Lettres de Jac. Berzélius, publiées au nom de l'Académie royale des Sciences de Suède, par H. G. Söderbaum.

Méthode simple pour la recherche du sodium et du potassium par voie humide, de G. Longinescu et M[lle] G. Chabovski.

Recherche du chrome en présence du manganèse par voie humide, de M[lle] Chabovski.

Expériences de cours montrant d'une manière simple l'inflammabilité de l'ac. iodhydrique et de l'hydrogène sulfuré, de G. Longinescu et C. N. Teodosiu.

Contribution à l'étude des solutions considérées comme des mélanges binaires de liquide, de G. et N. Longinescu.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N[os] 363 et 364, par M. BÉHAL, à la date du 17 décembre 1923.

N° 365, par M. Maurice BILLY, à la date du 28 décembre 1923.

N° 366, par MM. H. GAULT et P. EHRMANN, à la date du 15 décembre 1923.

M. JOB prend la parole dans les termes suivants :

« La Société chimique vient de perdre, il y a quelques jours, l'un de ses membres les plus fidèles et les plus distingués, Octave BOUDOUARD, professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers. Il avait fait de brillantes études à l'École de Physique et de Chimie de la ville de Paris (8[e] promotion, 1889) et il y avait pris en même temps qu'une solide culture pratique le goût très vif de

la science. Il y demeura comme aide-préparateur jusqu'au jour où son maître Schützenberger, qui le tenait en grande estime, l'appela au Collège de France, en 1897, comme préparateur de son cours. Schützenberger exposait alors ses recherches sur les terres rares, Boudouard fut amené à y collaborer, et c'est ainsi qu'il débuta dans la science par les travaux les plus difficiles de l'analyse. Mais bientôt sous l'influence de M. Le Châtelier, qui vint succéder à Schützenberger, ses recherches prirent une orientation nouvelle. Après une publication faite en commun avec M. Le Châtelier sur l'inflammabilité des mélanges gazeux, il entreprit l'étude des équilibres entre le carbone et ses oxydes. Tous les chimistes connaissent les résultats de ce beau travail, qui sont devenus classiques, et qui sont de première importance pour la technique des gazogènes. Vers la même époque, Boudouard collaborait avec M. Le Châtelier pour la rédaction d'un livre sur la mesure des températures élevées, et il publiait la traduction d'un ouvrage de Hiorns sur les alliages métalliques. C'est dans ces domaines qu'il avait désormais fixé son activité. Dans les années 1901 à 1903, il fait connaître les résultats de ses études sur l'analyse thermique et les propriétés des alliages du magnésium avec l'aluminium, le cuivre, le cadmium et le zinc, puis sur l'application des mesures de résistivité à la recherche des points de transformation des aciers. Un peu plus tard, en 1905-1906, nous le voyons donner une contribution nouvelle à la chimie du haut fourneau par des recherches sur la fusibilité des laitiers et par un travail sur le pouvoir cokéliant des charbons. Cette étude des laitiers mérite une attention toute particulière. Bien avant Shepherd et Rankin (1911), Boudouard fit l'analyse thermique complète des systèmes silice-chaux-alumine et donna la forme de la surface de fusibilité. C'était là un ensemble de données très important pour la technique des matériaux silicatés. Par la logique même de son travail, Boudouard se trouvait ainsi amené à l'étude des principes de la céramique. Les circonstances allaient lui donner l'occasion de les enseigner. En 1913, la mort du regretté Verneuil laissa vacante au Conservatoire des Arts et Métiers la chaire de chimie appliquée aux industries des chaux et ciments, céramique et verrerie. Boudouard, qui était alors chef de travaux pratiques à l'École de physique et de chimie, fut désigné pour cette chaire en mai 1914, presque à la veille de la guerre. Il ne put commencer ses leçons qu'en 1919, mais il eut la satisfaction de les voir tout aussitôt suivies et appréciées par un public nombreux d'élèves et de techniciens. Il y apportait tous les résultats de son expérience personnelle, sans cesse accrue par de nouvelles recherches. En 1920, il publiait une note sur les porcelaines électrotechniques et tout récemment, en 1922 et 1923 il donnait à notre *Bulletin*, en collaboration avec M. Lefranc, une suite de mémoires, malheureusement interrompue, sur les propriétés des argiles. Dans ces dernières années, où il se sentait déjà menacé par la maladie, son ardeur au travail ne faiblit point. Il continuait à faire courageusement son devoir de professeur et de savant sans qu'on vit jamais s'altérer sa cordialité souriante. Il laissera autour de lui le souvenir d'un homme de grand mérite et de grande bonté. »

L'oxydation sulfochromique des matières organiques et des houilles en présence de catalyseurs.

M. Daniel FLORENTIN a indiqué précédemment (*Bull. Soc. Chim*, 1922, t. **31**, p. 1068) que, dans l'oxydation sulfochromique des différentes variétés de carbone et des houilles, il y avait formation d'une certaine quantité d'oxyde de carbone.

Le sulfate de cuivre et le chromate d'argent, à faibles doses tout au moins, agissent peu sur cette production; par contre, quand l'oxydation chromique est effectuée en présence de sel de mercure (0gr,1 à 0gr,2 de sulfate mercurique), il ne se produit pratiquement que de l'anhydride carbonique. La pesée de ce gaz fournit donc une méthode rapide et précise de dosage du carbone dans toutes les matières organiques et en particulier dans les combustibles.

Ces constatations montrent qu'il est indispensable d'ajouter une petite quantité de sel de mercure dans le ballon de l'appareil de Wiborgh, utilisé pour le dosage du carbone dans les fontes et aciers, sous peine de voir échapper, sous forme d'oxyde de carbone, une partie du carbone à doser.

Sur l'acide α.α.β-triphénylpropionique et quelques-uns de ses dérivés.

Mme RAMART expose : 1° Qu'elle a réussi à soder au moyen de l'amidure de sodium un éther sel, en l'espèce le diphénylacétate de benzyle, et que le dérivé métallique ainsi obtenu traité par du chlorure de benzyle fournit du α.α.β-triphénylpropionate de benzyle;

2° Que l'acide obtenu par saponification de cet éther fond à 132° et non à 162° comme l'indiquent Neure, d'une part, et Bistrzycki et Mourou d'autre part;

3° Que le nitrile préparé à partir de son acide est identique comme point de fusion (126°) à celui obtenu par Neure et aussi par elle-même au départ du diphénylacétonitrile. Un mémoire paraîtra très prochainement.

Le nitrure d'argent.

Le nitrure d'argent a déjà été signalé par Raschig dans l'argent fulminant de Berthollet; mais ce nitrure est mélangé d'amidure et d'oxyde d'argent. MM. L. J. OLMER et DERVIN ont cherché à le préparer par une autre méthode. Ils se sont adressés au fluorure d'argent-ammonium $AgF,2NH^3,2H^2O$, préparé par évaporation d'une dissolution d'AgF dans un excès d'ammoniaque. Ils donnent les principales propriétés et l'analyse de ce fluorure.

Ce corps détone par la chaleur à partir de 165°, suivant la réaction :

$$3(AgF,2NH^3,2H^2O) = Ag^3N + 3NH^4F + 2NH^3 + 6H^2O$$

suivie de :

$$Ag^3N = 3Ag + N$$

A la température ordinaire, dans un dessiccateur à acide sulfurique ou à chaux vive, imprégnée de NH^4Cl, la décomposition est lente et les quatre réactions suivantes se font simultanément :

$$AgF,2NH^3,2H^2O = AgF,2NH^3 + 2H^2O$$

$$AgF,2NH^3 = AgF + 2NH^3$$

$$3(AgF,2NH^3) = Ag^3N + 3NH^4F + 2NH^3$$

$$Ag^3N = 3Ag + N$$

Les auteurs étudient l'influence de la pression, du broyage, de l'atmosphère d'ammoniac sur chacune de ces réactions; après plusieurs mois, en opérant à la température ordinaire, on peut obtenir des mélanges contenant plusieurs décigrammes de nitrure. Ces mélanges, lavés à l'eau froide sur creuset d'alundum, laissent un corps noir, peu explosif par la chaleur, mais très instable au frottement, qui est le nitrure pur, mélangé simplement d'un peu d'argent métallique.

Ce nitrure d'argent est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'ammoniaque; l'analyse en a été faite soit par décomposition dans le vide, avec mesure de l'azote qui se dégage et qui ne contient pas d'hydrogène; soit par attaque à l'acide sulfurique étendu qui donne du sulfate d'argent et du sulfate d'ammonium qu'on dose dans le filtrat. La formule du corps est bien Ag^3N.

Sur deux essais de remplacement de la théorie des ions par une théorie basée sur les états moléculaires de l'eau.

M. Auger analyse et critique les théories émises par M. Armstrong et par MM. Kling et Lassieur, afin d'expliquer les phénomènes observés dans les solutions aqueuses.

La première, qui se borne à envisager la pression osmotique et l'abaissement de pression de vapeur des solutions aqueuses, admet que la partie volatile de l'eau, l'hydrone H^2O, entre en combinaison avec le corps dissous, ce qui produit les phénomènes observés. L'action beaucoup plus énergique des électrolytes n'est pas expliquée, ou plutôt elle ne l'est que dans le cas de l'acide chlorhydrique et des acides halogénés : il faudrait donc étendre la théorie au cas des autres acides qui diffèrent de ClH et envisager le cas de chaque électrolyte, qui admettrait une discussion particulière : cette théorie manque donc absolument de généralité.

La seconde est basée sur les hypothèses suivantes : l'eau, composée de molécules simples et condensées, fournit par réaction réversible des molécules d'hydrol H^2O.

Ce dernier existerait sous deux formes tautomères : la première, de caractère acide H.OH, la seconde basique $H^2=O$.

L'addition à l'eau, d'un acide, provoquerait l'union de celui-ci avec $H^2=O$, d'où un excès de H.OH et la réaction acide de la solution. En résumé, cette théorie revient à remplacer H^+ et $(OH)^-$ par H.OH et $H^2=O$, mais ce qui devient tout à fait invraisemblable,

c'est qu'elle conduit à cette conclusion inadmissible que les deux formes tautomères envisagées seraient rigoureusement irréversibles et montre que chacune d'elle ne pourrait plus se condenser pour reformer de l'eau, les réactions $H^2=O \rightleftarrows H-OH$ et $2H^2=O \rightarrow (H^2O)^2$; $2H-OH \rightarrow (H^2O)^2$, ne doivent pas se produire, sous peine de réduire à néant les équilibres prévus par la théorie nouvelle.

Enfin, il ne paraît pas possible de se rendre compte comment, avec l'hydrol possédant la simple propriété de conduire le courant électrique, il se formerait, dans les piles de concentration, une force électromotrice au contact des conducteurs.

Cette théorie, faisant intentionnellement abstraction de tout phénomène électrolytique, ne saurait remplacer la théorie des ions qui, malgré ses lacunes et ses obscurités sur quelques points, n'en reste pas moins la seule théorie qui rend compte des phénomènes observés dans les solutions.

Extraction par un solvant liquide de corps dissous ou dispersés dans un liquide non miscible avec le solvant.

M. A. Bruno rappelle l'existence d'un appareil en usage depuis dix-sept ans, dans de nombreux laboratoires, qu'il a créé pour réaliser les épuisements par solvants sans production d'émulsion. Il signale les résultats pratiques obtenus. Il considère que cet appareil, comme celui de MM. Javillier et de Saint-Rat, rentre dans la série des appareils discontinus tandis que ceux de Fayolle et Lormand sont vraiment des appareils continus.

Les critiques formulées par MM. Javillier et de Saint-Rat des appareils de Fayolle et Lormand ne sont pas entièrement fondées.

Les méthodes mécaniques d'épuisement convenablement pratiquées sont susceptibles d'application en chimie analytique beaucoup plus larges que celles réalisées jusqu'à présent.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU VENDREDI 11 JANVIER 1924.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Malaprade, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste I. C. N.
M. Paul Denis, ingénieur-chimiste E. P. C. I., licencié ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences.
M. More, pharmacien, 22, rue Nicole, à Paris.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Emile Dalmier, licencié ès sciences, pharmacien à l'Isle-sur-Sorgues (Vaucluse), présenté par MM. Raynaud et Fabre.

M. Hubert CARON, professeur à la Faculté libre de Lille, 3, rue de Toul, présenté par MM. POLONOVSKI et RAQUET.

M. PERRAKIS, ingénieur-chimiste, présenté par MM. GODCHOT et GAY.

M. le Dr FONTÈS, chargé de cours à la Faculté de médecine de Strasbourg, présenté par MM. M. NICLOUX et R. MARQUIS.

M. Joseph CHEVALIER, 11, rue Mademoiselle, à Versailles, présenté par MM. AUGER et BOURCET.

M. René NAVES, chimiste à la Quinta, Beausoleil, par Montauban, présenté par MM. SABATIER et BRUS.

M. Henri VARRE, ingénieur-chimiste I. C. M., licencié ès sciences, préparateur de chimie biologique à la Faculté de Médecine, Institut de biologie, rue Montels, à Montpellier, présenté par MM. DERRIEN et GODCHOT.

M. René LEMAITRE, 158, rue Saint-Jacques, à Paris, présenté par MM. DESGREZ et MOUREU.

M. Alfred THÉPÉNIER, pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences, présenté par MM. MOUREU et TIFFENEAU.

Un pli cacheté (n° 367) a été déposé par Mlle O. PETROVICI, à la date du 10 janvier 1924.

La *Commission des Symboles physico-chimiques de l'*UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE nous prie d'insérer ce qui suit :

L'Union a décidé, dans sa dernière Conférence de Cambridge, de soumettre à un nouvel examen la liste des symboles physico-chimiques publiée antérieurement dans le *Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. 65, et reproduite dans le *Journal of the Chemical Society of London*, avril 1914.

M. le professeur E. COHEN, président de la Commission des symboles physico-chimiques serait reconnaissant aux membres de la Société de lui faire parvenir leurs observations avant le 1er février 1924. Adresse : Prof. E. Cohen, Université d'Utrecht (Hollande).

Élections.

MM. DELÉPINE et JAVILLIER sont nommés vice-présidents pour deux ans.

MM. CARRÉ, DELANGE, DUBRISAY, DUCLAUX et THESMAR sont nommés membres du Conseil pour trois ans.

M. TIFFENEAU est renommé secrétaire pour deux ans.

MM. CHAUVENET, MAILHE, RIVALS, sont nommés membres du Conseil non résidants pour trois ans.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 20 DÉCEMBRE 1923.

Président : M. P. PASCAL.

Élection du bureau pour 1924.

Président........	MM. Michel POLONOVSKI.
Vice-Présidents...	LIEVIN, MORVILLEZ.
Secrétaire.......	JOUNIAUX.

M. PASCAL expose l'état actuel de ses recherches sur les métaphosphates.

On peut expliquer la plupart des résultats contradictoires obtenus depuis Graham par la non-unicité des sels étudiés, résultant de leur transformation lente l'un dans l'autre.

En dehors des monométaphosphates normaux préparés par l'auteur, il existe certainement des trimétaphosphates, des hexamétaphosphates, et l'on devra compléter vraisemblablement la liste par les tétramétaphosphates. En outre, on observe deux catégories de sels alcalins insolubles essentiellement différentes, dont l'une, soluble dans les solutions de méta- et de pyrophosphates, présente des caractères colloïdaux extrêmement marqués.

Les premiers sels insolubles se forment aux dépens des phosphates monométalliques ou des pyrophosphates acides ; par élévation de température ils se transforment en trimétaphosphates, puis en hexamétaphosphates ; ceux-ci évoluent lentement vers les sels insolubles colloïdaux, à point de fusion beaucoup plus élevé.

Dans le cas des sels de sodium, les températures de transition sont respectivement égales à 477° et 607° ; l'hexamétaphosphate fond à 638° et le sel insoluble colloïdal à 809°.

M. Michel POLONOVSKI présente en son nom, et au nom de M. Max POLONOVSKI, un dispositif de *semimicrodosage du carbone* en analyse organique, basé sur la récolte de CO^2 dans la baryte, l'isolement et la pesée du carbonate de baryte formé à l'abri de l'air extérieur. Le schéma de l'appareil et la marche de l'opération seront publiés dans le *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU JEUDI 20 DÉCEMBRE 1923.

Présidence de M. ASTRUC.

Renouvellement du Bureau.

Président	MM. DERRIEN.
Vice-présidents....	CARRIÈRE, CANALS.
Secrétaire.........	RAYNAUD.
Secrétaire-adjoint..	BÉDOS.

Considérations générales sur les propriétés des systèmes physiques dans le voisinage de l'état critique.

I. — MM. LE GAY et N. PERRAKIS exposent d'abord quelques considérations sur la notion d'état critique, *par rapport à deux phases*, d'un système *quelconque* séparé en un nombre *quelconque* de phases.

II. — L'application de la règle des phases montre que, si V est la variance du système, et si V-1 variables indépendantes sont constantes, on pourra représenter, dans l'espace, les grandeurs mesurant deux propriétés quelconques des deux phases considérées (1), en fonction de la Ve variable, par une *courbe d'équilibre* UNIQUE.

Si l'une des deux phases considérées vient à disparaître, ces propriétés peuvent être représentées par *une nappe unique* qui s'appuie sur la courbe d'équilibre précédente.

III. — Cette courbe d'équilibre et cette nappe peuvent être représentées graphiquement sur un plan par la méthode classique des courbes de niveau. Les auteurs étudient, en particulier, le cas où le plan de ce graphique est celui défini par les deux axes de coordonnées sur lesquelles étaient portées, précédemment, dans l'espace, les grandeurs mesurant les deux propriétés considérées.

Ils montrent qu'*en choisissant convenablement les modes de représentation numérique de ces deux propriétés, il est toujours possible de donner* SIMULTANÉMENT *soit à la* COURBE D'ÉQUILIBRE (2), *soit à telle courbe de niveau choisie, en particulier à la* COURBE CRITIQUE, *telles allures* FIXÉES A PRIORI.

IV. — Ils proposent le principe général suivant : *Chaque fois que les variations des conditions imposées à un système physique seront conduites de façon telle que ce système passe par un état critique par rapport à deux phases,* RIEN *ne nous avertira que le nombre des*

(1) Celles qui peuvent arriver à se confondre en un point critique.
(2) Projection sur le plan considéré de la courbe d'équilibre précédemment tracée dans l'espace.

phases a varié, si nos déterminations ne portent pas sur des propriétés dans lesquelles intervient une SEULE *de ces deux phases* (1).

V. — Les auteurs se sont proposé, en s'appuyant sur ce principe, de rechercher les modes de représentation numériques tels que *la courbe critique présente, de part et d'autre du point critique, une partie sensiblement rectiligne* DE LONGUEUR APPRÉCIABLE.

Ils sont arrivés à cette conclusion que les conditions suffisantes pour que ce desideratum soit rempli sont les suivantes :

a) *Pour l'*UNE, *au moins, des deux propriétés considérées, les deux grandeurs mesurant cette propriété,* DANS CHACUNE DES DEUX PHASES EN ÉQUILIBRE, *doivent pouvoir être représentées en fonction de la Ve variable de référence (voir* en *II) par une courbe dont les deux branches se raccordent* TANGENTIELLEMENT, *ces deux branches étant* DANS LE PROLONGEMENT L'UNE DE L'AUTRE.

b) *Cette première condition étant remplie, il faut qu'il n'en résulte pas que la grandeur mesurant la* SECONDE *propriété,* DANS LA PHASE UNIQUE DONNÉE PAR LES DEUX PHASES CONSIDÉRÉES LORSQU'ELLES ARRIVENT A SE CONFONDRE, *soit représentée* EN FONCTION DE CETTE MÊME GRANDEUR DE RÉFÉRENCE (2) *par une courbe dont la tangente au point représentatif de l'état critique est* PERPENDICULAIRE *à l'axe correspondant à la grandeur de référence.*

c) *Il faut, enfin, que* CHACUNE *des* DEUX *grandeurs* SPÉCIFIQUES GLOBALES *qui mesurent les deux propriétés considérées dans la* TOTALITÉ *des deux phases en équilibre soient fonctions linéaires des proportions* RELATIVES *de ces deux phases,* CES PROPORTIONS RELATIVES ÉTANT, DANS LES DEUX CAS EXPRIMÉES DE LA MÊME FAÇON.

*Si l'*UNE *des deux propriétés considérées est* COMMUNE *aux deux phases considérées quand ces phases sont en équilibre, les conditions* a *et* b *sont* A ELLES SEULES SUFFISANTES.

Les auteurs citent à l'appui de leur thèse, les résultats obtenus par divers auteurs sur les tensions de vapeur (3) et les tensions superficielles (4) de mélanges binaires liquides dans le voisinage de leur point critique de miscibilité, ainsi que les résultats obtenus par l'un d'eux dans l'étude des courbes de cristallisation de tels mélanges (5). Ces propriétés appartiennent au groupe de celles qui sont communes aux deux phases en équilibre.

Passant à l'étude des propriétés non communes aux deux phases. les auteurs citent encore les résultats obtenus soit par Schukarew (6) soit par l'un d'eux pour les chaleurs spécifiques et les chaleurs de mélange de tels systèmes binaires (7).

(1) Si nos déterminations portent sur une propriété commune à toutes les phases (température, pression, etc.) ou sur une propriété pouvant être exprimée par une grandeur *globale* s'appliquant à l'*ensemble des deux phases considérées* (composition globale, volume spécifique ou moléculaire global, etc.)

(2) La grandeur qui mesure la première propriété restant constante et égale à sa valeur critique.

(3) SCHREINMAKERS, *Arch. néerl.*, (2), 1901, t. **4**, p. 346.

(4) ANTONOW, *Journ. chim. phys.*, 1907, t. **5**, p. 365.

(5) PERRAKIS Nicolas, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1137.

(6) *Zeit. f. phys. Ch.*, 1910, t. **171**, p. 90.

(7) PERRAKIS Nicolas, *C. R.*, 31 décembre 1923.

Acétylation de l'essence de lavande.

MM. E. Carrière et Cerveau exposent ce qui suit :

Le constituant commercialement dosé dans l'essence de lavande est l'acétate de linalyle. Or certaines essences contiennent des proportions importantes de linalol comme il ressort des analyses suivantes faites par les auteurs :

Numéro de l'échantillon	Acétate de linalyle 0/0	Linalol 0/0	$100 \times \frac{\text{linalol 0/0}}{\text{acétate de linalyle 0/0}}$
1	47	5	10.6
2	39	11	28.2
3	35	15	42.8

Peut-on simplement par emploi de l'acide acétique acétyler le linalol de l'essence et augmenter la teneur en acétate de linalyle ?

L'acétylation du linalol a fait l'objet de nombreuses recherches et en particulier Barbier (*C. R.*, t. **116**, p. 1200) a établi que l'acétylation s'accompagnait d'une isomérisation du linalol ou géraniol, et Tiemann (*D. ch. G.*, t. **31**, p. 835) d'une isomérisation en terpinéol.

MM. E. Carrière et Cerveau ont reconnu que l'acétylation de l'essence de lavande par l'acide acétique et l'acide sulfurique ne produisait aucune élévation de la teneur en acétate de linalyle mais qu'on avait un noircissement très marqué.

Le remplacement de l'acide sulfurique par le chlorure de calcium sec dans l'acétylation par l'acide acétique a amené un résultat favorable. La teneur en acétate de linalyle de l'échantillon n° 3 a été portée ainsi de 35 à 45 0/0. Ce même résultat peut être atteint plus simplement, par addition goutte à goutte à l'essence de lavande d'acide acétique cristallisable renfermant 40 0/0 d'acide chlorhydrique anhydre. On laisse l'acétylation se poursuivre pendant 4 jours. L'acétylation ainsi pratiquée ne provoque qu'un léger brunissement de l'essence.

Par distillation fractionnée dans le vide, on peut obtenir une fraction renfermant 80 0/0 d'acétate de linalyle.

Le dosage des doubles liaisons par le brome ne montre qu'un accroissement négligeable, d'environ 5 0/0 de ces doubles liaisons par acétylation au moyen de l'acide acétique renfermant 4 0/0 d'acide chlorhydrique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 11. — Recherches thermochimiques sur les aldoximes stéréoisomériques; par MM. W. SWIETOSLAWSKI et M. POPOFF.

(24.11.1923.)

Chaleur de formation des sels.

Nous avons exécuté des recherches sur quelques aldoximes stéréoisomériques en appliquant la méthode thermochimique. Cette méthode fournit de bons résultats dans certains cas, où l'instabilité de composés et la facilité de différentes transformations empêchent d'employer avec succès les autres méthodes de recherches physico-chimiques. Par exemple, un de nous a démontré que l'application de la méthode thermochimique a rendu de grands services dans les recherches sur les corps diazoïques (1).

Nous avons commencé nos recherches par l'examen de la chaleur dégagée par l'action de 1, 2, 3... *n* molécules de soude caustique et de l'acide chlorhydrique sur les aldoximes stéréoisomériques.

Nos mesures ont montré que le groupement =NOH possède dans différentes aldoximes stéréoisomériques, une acidité différente : les aldoximes (β), nommées par MM. Hantzsch et Werner (2), « synal-

(1) *J. Rus. phys. Chem. soc.*, 1910, t. **42**, p. 806, 820, 829; 1911, t. **43**, p. 1060, 1076; 1913, t. **45**, p. 1739, 1765; *B.*, 1910, t. **43**, p. 1479, 1487, 1767; 1911, t. **44**, p. 2729, 2737.

(2) En 1917, un de nous a publié (W. SWIETOSLAWSKI, *Corps diazoïques*, supplément 7 aux *Annales de la Soc. d'encourag. des sciences expérim. du nom de P. Lédentzoff*, Moscou, 1917) une recherche sur les composés diazoïques et les cétoximes. L'auteur a proposé de modifier l'hypothèse de MM. Hantzsch et Werner. Selon la nouvelle hypothèse, on suppose que, dans certains composés des corps renfermant l'atome d'azote, ce dernier subit une déformation. Les trois valences de l'azote se déplacent et l'atome d'azote perd un de ses plans de symétrie. De cette manière, il y a à distinguer entre les deux formes stéréoisomériques de composés azotés : l'une contenant l'atome d'azote « non déformé » :

R>C=NOH (H)	R-N=N-OH
La forme instable d'aldoxime (β)	Le diazohydrate normal (« syn » suivant Hantzsch)

et l'autre, contenant l'atome d'azote « déformé » :

R-C-H / HO-N	R-N / | / HO-N
La forme stable d'aldoxime (α)	L'isodiazohydrate (« anti » suivant Hantzsch).

doximes » exercent une acidité plus faible et une basicité plus forte; les aldoximes (α) (« antialdoximes » suivant Hantzsch et Werner) possèdent une acidité plus forte et une basicité plus faible.

Le tableau I contient les résultats de nos mesures. Dans ce tableau, nous exprimons par s la chaleur de dissolution de l'aldoxime examinée dans l'eau; q_1, q_2, q_3, q_n, les chaleurs dégagées par l'action de 1, 2, 3... n molécules de soude caustique; v 0/0, le degré d'hydrolyse du sel obtenu.

TABLEAU 1.

	α.C^6H^5CHNOH	v 0/0	β.C^6H^5CHNOH	v 0/0
s...........	—2,49 (1)	»	—7,26	»
q_1..........	6,02	18,0	5,13	25,0
q_2..........	6,89	7,6	6,42	6,1
q_3..........	6,97	5,0	6,70	2,0
q_n..........	7,34	0,0	6,84	0,0
$\Delta q_{n.1}$........	1,32		1,71	
	α.m.$NO^2C^6H^4CHNOH$	v 0/0	β.m.$NO^2C^6H^4CHNOH$	v 0/0
s...........	—7,45	»	—8,43	»
q_1..........	7,20	11,0	5,24	22,5
q_2..........	8,13	0,0	6,45	4,6
q_3..........	8,25	0,0	6,76	0,0
q_n..........	8,09	0,0	6,76	0,0

Le tableau montre que l'hydrolyse des sels formés par les aldoximes-α atteint 11-18 0/0, tandis que celle des aldoximes-β est plus élevée (22,5-25,0 0/0). Les stéréoisomères examinés diffèrent en leur chaleur de dissolution dans l'eau; elle est toujours négative, mais sa valeur absolue est plus grande dans le cas des aldoximes « normales » (β), que dans celui des isoaldoximes (α). Ce phénomène est caractéristique surtout pour les deux métanitrobenzaldoximes, où les deux stéréoisomères apparaissent comme corps solides.

La différence entre les chaleurs dégagées par l'action de l'excès de soude caustique q_n sur les stéréoisomères examinés est aussi assez grande :

	Cal
α.C^6H^5.CHNOH................	7,34
α.$NO^2C^6H^4CHNOH$............	7,09
β.C^6H^5CHNOH................	6,84
β.$NO^2C^6H^4CHNOH$............	6,76

L'action de l'acide chlorhydrique sur les aldoximes fut examinée dans deux séries d'expériences. Précisément, nous nous sommes servi de l'acide concentré (24 0/0) et dilué. La solubilité insuffisante dans l'eau de la métanitrobenzaldoxime nous força à nous servir de

(1) Liquide.

solutions aqueuses d'alcool dans le cas où était examinée l'action de l'acide dilué.

Voici les résultats de nos mesures :

TABLEAU II.

HCl dilué	q_{HCl} Cal	d Cal
α.C^6H^5CHNOH...........	0,02	0,69
β.C^6H^5CHNOH...........	0,71	
αm.$NO^2C^6H^4$CHNOH......	0,00	0,89
βm.$NO^2C^6H^4$CHNOH......	0,89	
HCl concentré		
α.C^6H^5CHNOH...........	3,68	1,10
β.C^6H^5CHNOH...........	4,78	

Chaleur de stéréoisomérisation.

La détermination de la chaleur de stéréoisomérisation des aldoximes exigeait des recherches spéciales pour reconnaître les conditions dans lesquelles se passe cette réaction si intéressante. Malgré des recherches dans la littérature, nous n'avons pas pu trouver d'indications assez précises sur les conditions daus lesquelles la stéréoisomérisation a lieu. On sait que l'action de l'HCl gazeux sur une solution éthérée parfaitement sèche de la benzaldoxime-α provoque la stéréoisomérisation de cette oxime. Néanmoins, M. Hantzsch (1) considère, dans un de ses mémoires, qu'il serait possible d'admettre l'existence de deux chlorhydrates stéréoisomériques α.RCHNOH.HCl et β.RCHNOH.HCl et arrive à conclure que l'action de l'HCl sur la solution éthérée des aldoximes-α aboutit à former justement ces oximes et non des oximes stéréoisomériques. Par conséquent, la stéréoisomérisation n'a pas lieu au moment où HCl agit sur la solution éthérée d'aldoxime-α, mais elle se produit quand on fait agir la soude caustique sur le chlorhydrate de l'isoaldoxime (α).

An contraire, l'action de l'eau sur ce chlorhydrate redonne, suivant Hantzsch, l'isoaldoxime (β).

Nous crûmes devoir renouveler les recherches dans cette direction et la question devint définitivement éclaircie après que nous eûmes réussi à prouver par nos mesures thermochimiques, que les phénomènes décrits par M. Hantzsch exigent une nouvelle explication.

En effet, nos recherches démontrèrent que l'action de l'ac. chlorhydrique gazeux sec sur une solution éthérée de l'isoaldoxime-α, produit une stéréoisomérisation, mais presque toujours imparfaite. Dans la plupart des cas, ou obtient un mélange de deux chlorhydrates.

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 929.

L'application de la méthode thermochimique rendit possible d'exécuter une analyse quantitative de ce mélange. Précisément, nous avons mesuré la chaleur de dissolution du chlorhydrate de l'aldoxime-β pure, et celui qui représentait un mélange de deux stéréoisomères.

La dissolution du chlorhydrate fut exécutée dans une solution aqueuse à 10 0/0 de soude caustique. La réaction se passe suivant les équations :

$$\beta.RCHNOH.HCl_{solide} + 2NaOH_{dissous} = \beta.RCHNONa_{dissous} + NaCl_{dissous} + 2H^2O + Q_\beta \, Cal.$$

$$x\alpha.RCHNOH.HCl_{solide} + (1-x)\beta.RCHNOH.HCl_{solide} + 2NaOH_{dissous} = x\alpha.RCHNONa_{dissous} + (1-x)\beta.RCHNONa_{dissous} + NaCl_{dissous} + 2H^2O + Q \, Cal.$$

Où :

$$Q = xQ_\alpha + (1-x)Q_\beta$$

et :

$$x = \frac{Q - Q_\beta}{Q_\alpha - Q_\beta}$$

La valeur Q_β était déterminée immédiatement, car la préparation du β.RCHNOHHCl peut être exécutée par l'action d'une solution éthérée de HCl sur une solution éthérée de β.RCHNOH pure. En ce qui concerne la valeur Q_α :

$$Q_\alpha = s_\alpha + q_\alpha - q'_{HCl\alpha}$$

les valeurs s_α et q_α étaient déterminées immédiatement (tableau I) : $q'_{HCl\alpha}$ était interpolée en admettant qu'elle diffère peu de la valeur : $q'_{HCl\beta}-d$, où $q'_{HCl\alpha}$ et $q'_{HCl\beta}$, expriment les chaleurs de formation des chlorhydrates de deux aldoximes stéréoisomériques dans la solution éthérée, d est égale à la différence :

$$d = q_{HCl\alpha} - q_{HCl\beta}$$

des chaleurs produites par l'action de l'acide chlorhydrique sur les solutions aqueuses de deux aldoximes stéréoisomériques (tableau II).

Pour provoquer une variation plus grande de la valeur x, on faisait agir l'HCl gazeux ou dissous dans l'éther sur une solution éthérée de l'aldoxime-α dans différentes conditions de concentration et de vitesse. Nous avons constaté qu'on obtient toujours des mélanges des chlorhydrates de deux aldoximes-α et -β, mais le mélange contient d'autant plus de chlorhydrate-α que la vitesse de formation du sel examiné est plus grande.

C'est pourquoi la préparation du chlorhydrate, contenant des quantités considérables de l'isomère-α, exige de grandes concentrations des solutions éthérées de l'aldoxime et d'acide chlorhydrique. D'ailleurs, nous n'avons pas réussi à obtenir un échantillon de

chlorhydrate-α pur. La plus grande quantité de ce chlorhydrate, obtenu dans nos expériences, ne surpassait jamais 30-40 0/0. Il est donc clair que l'isomérisation des aldoximes se fait avec une grande vitesse, même dans les conditions citées.

D'ailleurs, il est possible de réaliser la stéréoisomérisation quantitativement ou presque quantitativement, si on fait agir des solutions diluées d'acide chlorhydrique et de l'aldoxime-α.

Voici les résultats obtenus dans une série de mesures :

	Cal
β.C^6H^5CHNOH.HCl	$Q_\beta = 15,19$
β.*m*.$NO^2C^6H^4$CHNOH.HCl	14,24
αβ.C^6H^5CHNOH.HCl	Q = 16,54
αβ.*m*.$NO^2C^6H^4$CHNOH.HCl	15,24

Les valeurs moyennes de x dans les échantillons examinés sont :

	0/0
αβ.C^6H^5CHNOH.HCl..................	$x_1 = 25,8$
αβ.*m*.$NO^2C^6H^4$CHNOH.HCl...........	$x_2 = 43,3$

Les résultats obtenus nous engagèrent à entreprendre des mesures immédiates de la chaleur de stéréoisomérisation des aldoximes. Il fallait déterminer la chaleur des deux processus suivants :

(I) β.RCHNOH$_{dissous}$ + HCl$_{dissous}$ = β.RCHNOH.HCl$_{solide}$ + $q_{HCl\beta}$ Cal.

(II) α.RCHNOH$_{dissous}$ + HCl$_{dissous}$ = β.RCHNOH.HCl$_{solide}$ + i + $q_{HCl\beta}$ Cal.

où i correspond à la chaleur de stéréoisomération de l'aldoxime-α :

$$\alpha.\mathrm{RCHNOH}_{dissous} = \beta.\mathrm{RCHNOH}_{dissous} + i \text{ Cal.}$$

Puisque nous avons constaté qu'on obtient souvent un mélange de deux stéréoisomères dans le processus (II), il restait à examiner le chlorhydrate obtenu (α.β.RCHNOH.HCl) et à introduire une correction dans les calculs, si la présence du chlorhydrate-α était constatée. Dans les conditions de nos expériences, cette correction était très petite et pouvait être négligée.

Nous avons exécuté nos mesures en nous servant d'un vase en platine de 50 cc. où réagissaient les deux solutions éthérées de l'aldoxime et d'acide chlorhydrique. Ce vase était plongé dans un calorimètre de 350 cc. Nous citons ci-dessous quelques-unes de nos mesures les plus caractéristiques.

Les symboles dans les tableaux expriment : a, la quantité d'aldoxime en millimols; K, la valeur calorifique du calorimètre; Δt, l'accroissement de la température; p, la correction sur la chaleur produite par le mélange d'éther et de la solution éthérée d'acide chlorhydrique; ΔQ, la chaleur dégagée par la réaction examinée; $i + q_{HCl\beta}$ ou $q_{HCl\beta}$, les valeurs recherchées.

TABLEAU III.

α. C^6H^5CHNOH :

a	K	Δt	p	ΔK	$i + q_{HCl\beta}$ Cal
3,671	267,97	0,1290	— 7,69	26,88	7,322
4,040	272,79	0,1094	— 1,57	28,26	6,997
7,807	643,64 (1)	0,1196	— 18,50	58,48	7,491
			$i + q_{HCl\beta}$		= 7,27

β. C^6H^5CHNOH :

					$q_{HCl\beta}$ Cal
3,838	268,81	0,1450	— 8,25	30,73	8,685
3,319	275,74	0,0998	— 1,61	25,91	7,806
			$q_{HCl\beta}$		= 8,25

C'est-à-dire que la chaleur de stéréoisomérisation de la benzaldoxime-α en benzaldoxime-β est égale à — 0,98 cal. Pour calculer la chaleur de stéréoisomérisation de la benzaldoxime-α (liquide) en β-forme (solide), il fallait déterminer la chaleur de solution de ces deux stéréoisomères dans l'éther. Nous avons trouvé pour ces valeurs :

Cal

La chaleur de dissolution de l'isomère-α (liquide)... $s_\alpha = + 1,34$
— — — -β (solide).... $s_\beta = — 1,96$

Il y en résulte :

$$\alpha.C^6H^5CHNOH_{liquide} = \beta.C^6H^5CHNOH_{solide} \ldots\ldots + 2,32 \text{ Cal.}$$

En ce qui concerne la métanitrobenzaldoxime, nous avons déterminé seulement la chaleur d'isomérisation de l'isomère-α en isomère-β dans la solution éthérée.

TABLEAU IV.

α. $m.NO^2C^6H^4CHNOH$:

a	K	Δt	p	ΔQ	$i + q_{HCl\beta}$ Cal
3,316	267,98	0,0918	— 1,79	22,81	6,879
4,183	268,99	0,1400	— 9,30	28,36	6,779
4,158	269,17	0,1343	— 9,30	26,85	6,458
			$i + q_{HCl\beta}$		= 6,70

β. $m.NO^2C^6H^4CHNOH$:

					$q_{HCl\beta}$ Cal
4,867	268,61	0,1858	— 9,30	40,61	8,343
4,181	268,74	0,1538	— 9,30	32,03	7,661
5,458	268,64	0,1900	— 9,30	41,04	7,646
			$q_{HCl\beta}$		= 7,88

(1) Un calorimètre de 750 cc.

De là on obtient :

$$\alpha.m.NO^2C^6H^4CHNOH_{dissous} = \beta.m.NO^2C^6H^4CHNOH_{dissous} - 1,18\,\text{Cal.}$$

Il est bien probable que la chaleur de dissolution de l'isomère-α dans l'éther est égale à celle de l'isomère-β. En effet, nous avons trouvé que les chaleurs de dissolution de ces deux stéréoisomères dans un mélange d'eau et d'alcool sont presque identiques :

$$s_\alpha = -4,83\,\text{Cal.}$$

$$s'_\beta = -4,92\,\text{Cal.}$$

C'est-à-dire :

$$\alpha.m.NO^2C^6H^4CHNOH_{solide} = \beta.m.NO^2C^6H^4CHNOH_{solide} - 1.18\,\text{Cal.}$$

Il nous reste encore à ajouter que nous avons réussi à mesurer encore la chaleur du processus réciproque, c'est-à-dire que nous avons déterminé la chaleur de stéréoisomérisation de la benzaldoxime-β en benzaldoxime-α. Cette stéréoisomérisation se produit facilement en quelques minutes, si on mêle la benzaldoxime-β à l'état solide avec la benzaldoxime-α liquide, recouverte d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Nous avons opéré dans le même vase en platine, dans lequel nous avons fait toutes les mesures décrites ci-dessus. Après la mesure, nous avons vérifié chaque fois que la stéréoisomérisation était parfaite.

Tableau V.

$\beta.C^6H^5CHNOH$:

a	K	Δt	ΔQ	$-i$ (Cal)
6,538	262,86	— 0,0648	— 17,03	— 2,605
3,736	265,85	— 0,0448	— 11,91	— 3,187
3,500	266,06	— 0,0328	— 8,73	— 2,493
4,957	273,10	— 0,0580	— 15,84	— 3,195
6,800	273,51	— 0,0674	— 18,44	— 2,707

$-i = -2,84$

La réaction inverse se fait avec un dégagement de la chaleur :

$$\alpha.C^6H^5CHNOH_{liquide} = \beta.C^6H^5CHNOH_{solide} \ldots\ldots + 2,84\,\text{Cal.}$$

Cette valeur ne diffère pas sensiblement de celle que nous avons trouvée dans les mesures citées plus haut (+ 2,32 cal.).

En considérant toutes les déterminations exécutées, nous obtenons les valeurs moyennes :

$$\alpha.C^6H^5CHNOH_{liquide} = \beta.C^6H^5CHNOH_{solide} \ldots\ldots\ldots\ldots + 2,64\,\text{Cal}$$

$$\alpha.m.NO^2C^6H^4CHNOH_{solide} = \beta.m.NO^2C^6H^4CHNOH_{solide} \ldots\ldots - 1,27$$

Les mêmes données, calculées pour la stéréoisomérisation exécutée dans une solution éthérée, sont égales à — 0,66 cal. et — 1,21 cal. Enfin, la chaleur de stéréoisomérisation des sels de sodium dissous dans l'eau est égale à :

	Cal
$\beta.C^6H^5CHNONa_{dissous} = \alpha.C^6H^5CHNONa_{dissous}$	+ 2,00
$\beta.m.NO^2C^6H^4CHNONa_{dissous} = \alpha.m.NO^2C^6H^4CHNONa_{dissous}$.	+ 3,56

Il est intéressant de remarquer que la chaleur de stéréoisomérisation des sels de sodium ($\beta \rightarrow \alpha$) ne diffère pas sensiblement de celle qui a été trouvée par l'un de nous pour la stéréoisomérisation de la plupart des sels diazoïques *normaux* en sels *isodiazoïques*. Précisément, la valeur moyenne trouvée pour ladite réaction est égale à :

$$\text{norm. } RN=NONa_{dissous} = \text{iso. } RN=NONa_{dissous} \ldots\ldots\ldots + 3{,}00 \text{ Cal}$$

On peut donc constater une nouvelle propriété qui augmente l'analogie entre les composés diazoïques et les aldoximes.

Conclusions.

1. — Nous avons élaboré une méthode thermochimique pour examiner le processus de la stéréoisomérisation des aldoximes aromatiques.

2. — Nous avons constaté que l'action de l'HCl, gazeux ou dissous dans l'éther, produit toujours la stéréoisomérisation des aldoximes-α en forme β, mais pas toujours quantitativement. On obtient souvent des mélanges de deux stéréoisomères. La proportion de la forme α dans le mélange est d'autant plus considérable que la vitesse de la réaction est plus grande.

3. — Nous avons réussi à obtenir des mélanges des chlorhydrates $C^6H^5CHNOH.HCl$ et $m\,NO^2C^6H^4CHNOH.HCl$, contenant 25-40 0/0 d'isomère α.

4. — La chaleur de la stéréoisomérisation des aldoximes fut déterminée dans les deux réactions inverses. Ainsi, on a déterminé la chaleur de stéréoisomérisation de l'aldoxime α en isomère β et celle de l'aldoxime β en isomère α. La chaleur absolue de la chaleur de stéréoisomérisation est : pour la benzaldoxime ($\alpha_{liquide} \rightarrow \beta_{solide}$) — 2,64 cal., pour la *m*-nitrobenzaldoxime ($\alpha_{solide} \rightarrow \beta_{solide}$) — 1,25 cal.

5. — Nous avons confirmé l'observation que l'acidité des aldoximes aromatiques stéréoisomères est différente. Les aldoximes α possèdent une acidité plus forte que les stéréoisomères β.

(Varsovie, Institut polytechnique.
Laboratoire de chimie physique.)

N° 12. — Recherches thermochimiques sur les cétoximes. Cétoximes sans stéréoisomérie; par Mlle A. DORABIALSKA.

(24.11.1923.)

Dans une étude thermochimique sur les aldoximes aromatiques, M. W. Swietoslawski (1) a montré que la réaction de formation des chlorhydrates des aldoximes en solution d'éther déshydraté conduit à la stéréoisomérisation. Il m'a semblé intéressant de rechercher si les cétoximes, connues seulement dans une lorme, ne subissent aucune stéréoisomérisation dans ces conditions. J'ai donc commencé le travail en continuant les recherches de M. Swietoslawski.

Mon travail contient les études thermochimiques sur les trois cétoximes suivantes: la diméthylcétoxime, la diphénylcétoxime et la méthylphénylcétoxime. J'ai appliqué la méthode de M. W. Swietoslawski, en mesurant la chaleur de réaction des cétoximes avec HCl et NaOH.

Parmi les trois cétoximes examinées, c'est la méthylphénylcétoxime pour laquelle la théorie prévoit l'existence de deux formes stéréoisomériques, parce que sa molécule possède deux radicaux différents CH^3 et C^6H^5 voisins du C lié avec NOH. Malgré la théorie, on a obtenu seulement un corps, fondant à 58°. A. Hantzsch (2) suppose que ce composé possède la formule:

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \| \\ HON \end{array}$$

La recherche sur la stéréoisomérie probable de la méthylphénylcétoxime est la question centrale de mon travail. En me basant sur les études thermochimiques de M. W. Swietoslawski, j'ai essayé d'obtenir deux stéréoisomères de la méthylphénylcétoxime. La solution éthérée de cette oxime est agitée avec HCl déshydraté. Dans ces conditions, d'après M. W. Swietoslawski, les aldoximes-α forment un mélange des chlorhydrates α- et β-stéréoisomères, pendant que les aldoximes-β forment seulement les chlorhydrates-β. Il était à rechercher si le chlorhydrate obtenu à partir de la méthylphénylcétoxime se compose de deux formes stéréoisomériques. La méthode thermochimique permet d'étudier la composition des chlorhydrates au moyen de la détermination de leur chaleur de dissolution dans 10 0/0 NaOH. En remarquant que les stéréoisomères diffèrent par la force de leur acidité, on déduit que la chaleur de dissolution des chlorhydrates dans la sol. NaOH change avec la composition du mélange des chlorhydrates. En conséquence pour répondre positivement à la question d'existence de deux

(1) Voir le mémoire précédent.
(2) A. HANTZSCH, *Grundriss der Stereochemie*, p. 129.

formes stéréoisomériques de la méthylphénylcétoxime, il suffisait d'obtenir, dans des conditions différentes, les précipités des chlorhydrates, solubles en NaOH à 10 0/0 avec différentes chaleurs. J'obtins ainsi plusieurs fois le chlorhydrate de la méthylphénylcétoxime, changeant la vitesse de la réaction, car le précipité obtenu plus rapidement doit contenir plus d'isomère-α. Mais les mesures thermochimiques démontrèrent que la réaction de tous ces chlorhydrates avec NaOH dégage la même quantité de chaleur. On pouvait croire que nous avions ici des mélanges d'une composition stable. Je modifiai alors la température de la réaction, en formant le précipité du chlorhydrate de la méthylphénylcétoxime dans une solution chaude de toluène. Malgré cette modification, qui doit augmenter la quantité de l'isomère-α; j'obtins le chlorhydrate soluble en NaOH à 10 0/0 avec la même chaleur que les précédents.

Cette série d'expériences confirme que la constitution du chlorhydrate examiné reste toujours la même. Les mesures thermochimiques confirment aussi que la formule structurale proposée par Hantzsch : $\begin{matrix} C^6H^5.C.CH^3 \\ \| \\ HO.N \end{matrix}$, semble exprimer les propriétés chimiques du chlorhydrate d'une manière satisfaisante.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

I. *Diméthylcétoxime* $(CH^3)^2C{=}NOH$; P. F. 60°.

La solution éthérée d'acétoxime fournit avec HCl gazeux un précipité blanc du chlorhydrate. Les valeurs obtenues pour la chaleur de formation du chlorhydrate de diméthylcétoxime q_{HCl}, sont consignées dans le tableau I, dans lequel a indique la quantité de molécules-milligrammes de l'oxime réagissante ; k, la capacité thermique du calorimètre ; Δt_r, l'accroissement de la température avec la correction sur la radiation; p, la correction sur la chaleur de dissolution de l'éther dans HCl éthéré ; ΔQ_r, le dégagement général de chaleur, diminué par la correction p ; Q m/mol., la chaleur de formation du chlorhydrate, calculée par 1 molécule-milligramme de l'oxime.

TABLEAU I (1).

$(CH^3)^2CNOH + HCl$ dans l'éther :

a	K	Δt_r	p	ΔQ_r	q_{HCl} Q m/mol. Cal
12,78	273,14	0,5049	— 1,57	136,34	10,67
12,90	267,43	0,5147	— 1,59	136,06	10,55
12,75	267,21	0,5503	— 1,55	145,41	11,40
13,50	266,02	0,5688	— 1,55	149,76	11,09
					q_{HCl} = 10,93

(1) Dans les tableaux suivants, les symboles restent les mêmes.

Le tableau II donne les valeurs Q_{HCl} de la chaleur de dissolution du chlorhydrate de l'acétoxime dans NaOH à 10 0/0 ;

TABLEAU II.

$(CH^3)^2CNOH.HCl + NaOH$ à 10 0/0 :

a	K	Δt_r	ΔQ_r	Q_{HCl} Q m/mol. Cal
2,874	178,80	0,2793	49,938	17,38
2,946	187,26	0,2694	50,449	17,12
2,861	188,66	0,2576	48,598	16,99
				Q_{HCl} = 17,16

La chaleur Q_{HCl} correspond à la somme algébrique de deux valeurs : la chaleur de dissolution du chlorhydrate dans l'eau S_{HCl} et la chaleur de réaction avec NaOH q. Dans le cas de la diméthylcétoxime il est possible de déterminer ces deux valeurs séparément.

Pour exécuter les autres calculs thermochimiques, j'ai déterminé aussi les chaleurs de dissolution de l'oxime examinée dans l'eau S et l'éther S'. Voici les résultats moyens, obtenus dans une série d'expériences :

TABLEAU III.

$(CH^3)^2CNOH$:

	Cal
S_{HCl}	— 1,95
S	— 1,28
S'	— 2,89

II. *Diphénylcétoxime* $(C^6H^5)^2CNOH$; P. F. 140°.

La diphénylcétoxime est un composé presque insoluble dans l'eau, même peu soluble dans l'éther. C'est la cause des difficultés que présentent les études thermochimiques sur cette oxime. Cependant j'ai déterminé la chaleur de formation du chlorhydrate de diphénylcétoxime dans des conditions analogues à celles adoptées pour l'acétoxime. Le chlorhydrate de la diphénylcétoxime se précipite beaucoup plus lentement que $(CH^3)^2CNOH.HCl$ et la chaleur de réaction, q_{HCl}, est plus petite.

TABLEAU IV.

$(C^6H^5)^2CNOH + HCl$ dans l'éther :

a	K	Δt_r	p	ΔQ_r	q_{HCl} Q m/mol. Cal
1,596	293,92	0,042	— 0,054	12,291	7,70
1,682	302,53	0,0472	— 0,053	14,226	8,46
1,876	243,58	0,0542	— 0,055	13,147	7,01
					q_{HCl} = 7,71

Les mesures de la chaleur de formation des sels sodiques de la

diphénylcétoxime n'ont donné aucun résultat positif à cause de l'insolubilité de cette oxime dans l'eau et même dans une solution de NaOH.

J'ai déterminé seulement la chaleur de dissolution du chlorhydrate de la diphénylcétoxime dans NaOH à 10 0/0 en obtenant les valeurs consignées ci-dessous :

TABLEAU V.

$(C^6H^5)^2CNOH.HCl + NaOH$ à 10 0/0 :

a	K	Δt_r	ΔQ	Q_{HCl} Q m/mol. Cal
0,552	231,63	0,0229	6,926	12,55
0,630	215,49	0,0376	8,102	12,86
1,636	215,49	0,0919	19,804	12,11
			Q_{HCl} =	12,51

III. *Méthylphénylcétoxime* $(CH^3)(C^6H^5)CNOH$; P. F. 58°,4.

On manque jusqu'à présent d'études thermochimiques sur la méthylphénylcétoxime. J'ai déterminé la chaleur de formation et de dissolution du chlorhydrate, la chaleur de réaction de cette oxime avec NaOH et HCl, ainsi que le degré de l'hydrolyse.

Dans une solution éthérée et déshydratée, HCl précipite le chlorhydrate de la méthylphénylcétoxime et dégage environ 8,17 cal. pour molécule-milligramme :

TABLEAU VI.

$(CH^3)(C^6H^5)CNOH + HCl$ dans l'éther :

a	K	Δt_r	p	ΔQ_r	q_{HCl} Q m/mol. Cal
7,648	267,64	0,2302	— 1,546	60,064	7,85
6,211	256,73	0,2094	— 0,05	53,709	8,65
5,640	256,95	0,1955	— 0,05	50,180	8,89
5,290	263,42	0,1599	— 0,05	42,070	7,95
				q_{HCl} =	8,17

La réaction de la méthylphénylcétoxime avec HCl dans une solution aqueuse dégage la chaleur q'_{HCl}.

TABLEAU VII.

$(CH^3)(C^6H^5)CNOH + nHCl$:

a	K	Δt_r	p	ΔQ_r	q'_{HCl} Q m/mol. Cal
2,158	216,77	0,0155	— 2,079	1,281	0,59
2,739	205,51	0,0148	— 1,875	1,181	0,43
				q =	0,51

Les sels métalliques de la méthylphénylcétoxime subissent en solution aqueuse une hydrolyse considérable. Le degré de l'hydrolyse peut être déterminé, si on fait agir 1, 2 et n mol. NaOH sur 1 mol.

de l'oxime. On obtient les valeurs q_1, q_2, q_n de la chaleur de cette réaction et on calcule le degré de l'hydrolyse d'après la formule :

$$v = \frac{(q_n - q) \cdot 100}{q_n} \ 0/0$$

Le tableau VIII contient les résultats moyens de ces mesures.

TABLEAU VIII.

Réaction	q Cal	v 0/0
$CH^3/C^6H^5/CNOH + NaOH$	3,78	40,3
$CH^3/C^6H^5/CNOH + 2NaOH$	5,14	18,9
$CH^3/C^6H^5/CNOH + 5NaOH$	5,59	11,8
$CH^3/C^6H^5/CNOH + nNaOH$	6,31	0,0

La chaleur de dissolution de la méthylphénylcétoxime dans l'eau a été calculée par différence entre la chaleur de dissolution de l'oxime dans une solution de NaOH et la chaleur de la réaction de NaOH avec l'oxime dissoute. La chaleur recherchée est égale à S = — 2,98 cal.

Toutes les valeurs citées ci-dessus furent obtenues pour la seule forme existante de la méthylphénylcétoxime, fondant à 58°,2. Mais comme il est dit plus haut, j'ai essayé d'obtenir un mélange des stéréoisomères, en obtenant le chlorhydrate de l'oxime examinée dans les conditions, qui variaient considérablement. Ainsi les tableaux IX et X contiennent les résultats des mesures de la chaleur de dissolution de différents échantillons de $(C^6H^5)(CH^3)CNOH$. HCl dans NaOH à 10 0/0. Les données citées dans le tableau X correspondent à un échantillon précipité dans une solution chaude de toluène.

TABLEAU IX.

$(CH^3)(C^6H^5)CNOH.HCl$ (obtenu dans l'éther) + NaOH à 10 0/0 :

a	K	Δt_r	ΔQ	Q_{HCl} Q m/mol. Cal
2,159	173,55	0,2046	35,508	16,45
1,763	206,20	0,1412	29,120	16,52
3,108	207,20	0,2468	51,140	16,45
2,758	191,81	0,2396	45,957	16,66
				Q_{HCl} = 16,52

TABLEAU X.

$(CH^3)(C^6H^5)CNOH.HCl$ (obtenu dans le toluène) + NaOH à 10 0/0 :

a	K	Δt_r	ΔQ	Q_{HCl} Q m/mol. Cal
2,013	191,44	0,1767	33,827	16,80
3,328	205,56	0,2702	55,542	16,69
				Q_{HCl} = 16,75

Les tableaux IX et X démontrent que la méthylphénylcétoxime, dans les conditions examinées, ne subit aucune stéréoisomérisation.

Le tableau suivant donne les résultats de mes expériences, comparés avec les chiffres obtenus par M. W. Swietoslawski (1) :

TABLEAU XI.

Oxime	q_{HCl}	q'_{HCl}	q	v 0/0	Q_{HCl}
1. Diméthylcétoxime	10,93	1,19	5,70	39,6	17,16
2. Méthylphénylcétoxime	8,17	0,51	6,34	40,3	16,64
3. Diphénylcétoxime	7,71	»	5,80	»	12,51
4. Méthyléthylcétoxime	»	1,05	5,63	43,5	»
5. Acétaldoxime	»	0,04	6,39	20,7	»
6. α-Benzaldoxime	7,27	0,00	7,34	18,5	20,54
7. β-Benzaldoxime	8,25	0,71	6,88	25,4	15,19
8. α-*m*-Nitrobenzaldoxime ...	6,70	0,00	8,09	11,0	17,55
9. β-*m*-Nitrobenzaldoxime....	7,88	0,89	6,76	22,5	14,24

La première colonne de ce tableau contient les chaleurs de formation des chlorhydrates des oximes, q_{HCl}, en solution éthérée. On y remarque que cette valeur diminue avec l'augmentation de l'acidité des oximes. Parmi les trois cétoximes, c'est la diphénylcétoxime, qui possède la plus petite chaleur de formation du chlorhydrate ; ainsi que la métanitrobenzaldoxime, parmi les aldoximes étudiées par M. W. Swietoslawski. En comparant les 3 premiers nombres de la colonne considérée, nous observons que la chaleur de formation du chlorhydrate de la méthylphénylcétoxime est assez proche de la valeur obtenue pour la diphénylcétoxime. C'est-à-dire que la méthylphénylcétoxime est plus acide que l'on aurait pu le prévoir d'après sa constitution. A la même conclusion, amène la considération des valeurs consignées dans les seconde et troisième colonnes du tableau. Ces valeurs indiquent la chaleur de réaction de l'oxime avec HCl dilué, q'_{HCl}, et avec NaOH, q. La valeur q'_{HCl} est pour la méthylphénylcétoxime, assez petite, mais la chaleur de sa réaction avec NaOH est égale à 6,34 cal., chiffre le plus haut, obtenu pour les cétoximes étudiées. Il faut chercher la cause de cette grande acidité de la méthylphénylcétoxime dans la structure moléculaire de ce composé. Les aldoximes-α, d'après M. W. Swietoslawski, sont plus acides que les aldoximes-β, (ce que nous démontre le tableau I). En se basant sur ce principe on peut conclure que c'est la structure (α), qui augmente l'acidité de la méthylphénylcétoxime comparativement à celle de la diphényl- et de la diméthylcétoxime.

Il serait peut-être intéressant de considérer la dernière colonne Q_{HCl} du tableau, où sont consignés les nombres qui expriment la chaleur de dissolution des chlorhydrates des oximes dans NaOH à 10 0/0. Ces chiffres diminuent selon que l'acidité des cétoximes aug-

(1) Voir le mémoire précédent. Les nombres 20,54 et 17,55 sont calculés pour les formes α pures.

mente. On peut remarquer la même régularité pour les aldoximes, en comparant les composés différents ayant la même structure moléculaire : par ex. l'α-benzaldoxime donne une valeur plus grande que celle de la α-métanitrobenzaldoxime. Le résultat parait incompréhensible. On serait prêt à supposer que la chaleur de dissolution dans NaOH à 10 0/0 soit plus grande pour les oximes plus acides. Cependant l'analyse montre que la chaleur Q_{HCl} se compose des valeurs suivantes : 1° la chaleur de dissolution du chlorhydrate dans l'eau, S_{CH} ; 2° la chaleur (négative) de décomposition du chlorhydrate en HCl et oxime h_{HCl} ; 3° la chaleur de réaction de l'oxime avec NaOH, q et 4° la chaleur de réaction de HCl avec NaOH, 13,7 cal. C'est-à-dire :

$$Q_{HCl} = S_{CH} + h_{HCl} + q + 13{,}7 \qquad (1)$$

Les deux valeurs S_{CH} et h_{HCl} ne peuvent être mesurées séparément car la dissolution du chlorhydrate dans l'eau produit aussitôt sa décomposition. On détermine alors seulement la somme : $S_{HCl} = S_{CH} + h_{HCl}$. Ainsi pour la méthylphénylcétoxime nous avons : $S_{HCl} = -1{,}95$ cal., $q = 5{,}70$ cal. C'est-à-dire que $Q_{HCl} = 17{,}45$ cal. La valeur obtenue par les mesures immédiates est égale à $Q_{HCl} = 17{,}16$ cal. La concordance est satisfaisante.

Dans le tableau XII sont mises en regard les chaleurs de dissolution des oximes dans l'eau S et les chaleurs S_{HCl} et Q_{HCl}, considérées ci-dessus.

Tableau XII.

Oxime	S	S_{HCl}	Q_{HCl}
1. Diméthylcétoxime	— 1,28	— 1,95	17,16
2. Méthylphénylcétoxime	— 2,98	— 3,52	16,52
3. Diphénylcétoxime	— 4,06	— 6,99	12,51
4. α-Benzaldoxime	— 2,49	— 0,50	20,54
5. β-Benzaldoxime	— 7,26	— 5,39	15,19
6. α-*m*-Nitrobenzaldoxime	— 7,45	— 4,24	17,55
7. β-*m*-Nitrobenzaldoxime	— 8,43	— 6,22	14,24

Ce tableau montre, que la valeur absolue de S_{HCl} varie pour les cétoximes et aldoximes réciproquement à la chaleur de dissolution des chlorhydrates dans NaOH à 10 0/0. Nous trouvons ici une réponse à la question : Quelle est la cause de la diminution de Q_{HCl} quand l'acidité de l'oxime augmente. Dans la relation :

$$Q_{HCl} = q + 13{,}7 + S_{HCl}$$

q est une valeur peu variable, donc l'augmentation d'une valeur négative S_{HCl} conduit à la diminution de Q_{HCl}.

Pour la valeur S_{HCl} il faut remarquer qu'elle augmente parallèlement à l'augmentation de la chaleur de dissolution de l'oxime dans l'eau, S, quoique les cétoximes et les aldoximes diffèrent dans ce cas. La chaleur (négative) de dissolution de l'oxime dans l'eau est

moindre pour les cétoximes que pour les aldoximes (1); on peut aussi remarquer que la différence $S_{HCl} - S < O$ pour les cétoximes, tandis que les aldoximes ont $S_{HCl} - S > O$. En se basant sur ces inégalités et en remarquant que $S_{HCl} = S_{Cl} + h_{HCl}$, on pourrait supposer, que la chaleur négative h_{HCl} de décomposition des chlorhydrates des cétoximes en HCl et oxime est plus grande que celle des aldoximes.

Résumé.

1° La chaleur de formation des chlorhydrates des cétoximes dans une solution éthérée diffère peu de celle des aldoximes et diminue avec l'augmentation de l'acidité de l'oxime.

2° La chaleur de dissolution des chlorhydrates des cétoximes dans NaOH à 10 0/0 diminue, selon que l'acidité de l'oxime augmente ; c'est justement l'augmentation parallèle de la chaleur négative de dissolution et de décomposition du chlorhydrate dans l'eau qui est cause de cette variation ;

3° La chaleur négative de dissolution des cétoximes dans l'eau est moindre que celle des aldoximes ;

4° La comparaison des chaleurs de réaction des oximes avec HCl et NaOH démontre que la méthylphénylcétoxime est plus acide que l'on pouvait le prévoir d'après sa constitution. Il faut chercher la cause de cette grande acidité dans la structure moléculaire de cette oxime ;

5° La méthylphénylcétoxime ne subit aucune stéréoisomérisation dans les conditions dans lesquelles est produite la stéréoisomérisation des aldoximes aromatiques.

Varsovie. Institut polytechnique. Laboratoire de Chimie-Physique.

N° 13. — Le nitrure d'argent;

par **MM. L. J. OLMER** et **DERVIN**.

(28.12.1923).

Berthollet, le premier, a montré que la dissolution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque se recouvrait, au bout de quelque temps, d'une pellicule, qui, séchée, détonait au moindre contact. L'extrême instabilité de ce corps ne lui permit pas de l'analyser; il supposa que c'était un oxyde d'argent spécial, qu'il appela l' « Argent fulminant ».

Faraday lui attribua la formule Ag^3O. Ce n'est que soixante-dix ans plus tard que Raschig (2) put analyser ce dépôt et y montrer la présence de l'azote; mais sa méthode d'analyse ne permet pas de décider si l'argent fulminant est un nitrure, un amidure ou un imidure ou un mélange de ces corps avec l'oxyde d'argent.

Nous avons cherché à préparer le nitrure d'argent en partant de

(1) α-Benzaldoxime (S = — 2,49 cal.) est un liquide.
(2) *Ann. Chim. Pharm. Liebig*, 1886, t. 93, p. 233.

sels d'argent-ammonium. Notre première idée fut de chercher à hydrolyser les sels que forme cette base forte avec les acides faibles, et en particulier avec l'acide carbonique (1). Mais l'hydrolyse est très lente à froid, et à chaud, le nitrure se décompose plus vite qu'il ne se forme, de sorte que l'on n'obtient que de l'argent. D'autres acides faibles, comme l'acide borique, ont donné à l'un de nous des résultats intéressants qui seront publiés ultérieurement.

Mais nous avons eu de meilleurs résultats en nous adressant au fluorure d'argent-ammonium. Cette étude était indiquée, à cause de la grande chaleur de formation de HF (37 cal.) supérieure, par atome d'hydrogène, à la chaleur de formation de l'eau, et à cause de la solubilité dans l'eau du fluorure d'argent et du fluorure d'ammonium qui permettait d'isoler facilement le nitrure.

I. — *Étude du fluorure d'argent-ammonium* (2).

Préparation. — Nous sommes partis du fluorure d'argent anhydre préparé par la méthode de Moissan (3) et dissous par petites portions dans une solution assez étendue d'ammoniaque, soigneusement refroidie, car le dégagement de chaleur est très grand. La dissolution est évaporée dans le vide, puis, avant que les cristaux n'apparaissent, dans une cloche à acide sulfurique à la pression ordinaire. Si l'on emploie un dessiccateur à chaux vive, il faut avoir soin de mettre la chaux au-dessus du fluorure : dans ces solutions très concentrées, les cristaux grimpent, le liquide mouille les cristaux, déborde sur la chaux, et produit de l'argent fulminant ; nous avons eu ainsi une grave explosion.

Propriétés. — On obtient ainsi de beaux cristaux blancs, transparents, de 2 à 3 cm. de long. Ce sont des prismes orthorhombiques, allongés suivant ph^1, avec l'angle des deux faces 110 et $1\bar{1}0$ voisin de 118° ; ce qui leur donne l'aspect de prismes hexagonaux. Ils sont négatifs, le plan des axes est dans g^1, avec la bissectrice de l'angle aigu des axes normale à h^1. La dispersion est notable $(r > v)$.

La lumière les attaque lentement ; mais nous avons pu les conserver quelque temps inaltérés dans un tube enveloppé de papier noir. La solution n'attaque pas le verre, même après 6 mois.

Ils sont excessivement hygroscopiques et déliquescents, ce qui est très gênant pour leur manipulation. Nous avons tourné la difficulté en faisant construire une boîte de bois, vitrée sur 2 faces opposées et sur la face supérieure ; la fermeture est hermétique, grâce à des rainures en caoutchouc. Sur 2 faces verticales opposées, deux ouvertures laissent passer des gants de caoutchouc, tenus par un collier à gorge. Une cuvette à ponce sulfurique assure une atmosphère sèche. On introduit dans l'appareil le dessiccateur, les mortiers, les tubes à pesée, et les manipulations peuvent se faire ainsi sans déliquescence.

(1) Dervin et Olmer, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1662.
(2) Dervin et Olmer, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 1058.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1891, t. **5**, p. 456.

Ce corps est très soluble dans l'eau; à 15-16°, 100 gr. d'eau dissolvent 830 gr. de fluorure; la solution saturée reste très facilement sursaturée; la solubilité augmente si on dissout de l'ammoniac dans l'eau. Les cristaux sont solubles dans l'alcool absolu, et cette solubilité augmente rapidement avec la teneur en eau de l'alcool; aussi la dissolution dans l'eau ne précipite-t-elle ni par l'alcool, ni par l'alcool-éther.

On peut garder ces cristaux quelques jours dans le dessiccateur à acide sulfurique à la pression atmosphérique, sans qu'ils perdent de poids de façon appréciable. C'est grâce à cette stabilité relative qu'on a pu en faire l'analyse; on laissait le corps dans le dessiccateur jusqu'à ce que, à 24 heures d'intervalle, le poids fût constant.

Analyse. — Dans une première série d'expériences, nous avons vérifié que le rapport du fluor à l'argent ne s'était pas modifié; l'argent est dosé à l'état métallique, par précipitation par le zinc, le fluor à l'état de fluorure de calcium.

Dans une deuxième série, le corps, desséché au dessiccateur jusqu'à poids constant, après pulvérisation dans la caisse à dessiccation, est pesé dans un flacon bien bouché. L'ammoniac est dosé volumétriquement par l'acide chlorhydrique, l'argent à l'état de chlorure d'argent, le fluor à l'état de fluorure de calcium, l'eau par différence :

	Trouvé		Moyenne	Calculé pour $AgF, 2NH^3, 2H^2O$
Ag.......	54.24	54.29	54.26	54.82
F........	9.60	9.64	9.62	9.64
NH^3......	17.40	17.48	17.44	17.27
H^2O......	18.76	18.59	18.67	18.27

II. — *Décomposition du fluorure d'argent-ammonium en nitrure d'argent.*

A) *Décomposition brusque par la chaleur.* — Si l'on chauffe dans un tube à essai un cristal du corps, il se boursoufle, puis détone presque aussi violemment que l'argent fulminant. Nous avons cherché à nous rendre compte des conditions de cette détonation.

A 165°, le corps se boursoufle et explose très rapidement. En dessous de cette température, il se boursoufle, perd des fumées blanches et donne naissance à un corps noir. Entre 140° et 160°; ce ce corps noir explose parfois spontanément après 10 minutes ou 1/4 d'heure; le plus souvent, il n'explose pas même après 40 minutes, mais il explose immédiatement par simple contact, ou par détonation d'un autre cristal dans le voisinage.

Entre 120° et 140°, il n'a jamais explosé seul, même après 1 h. 20, mais il explose par frottement ou même par simple contact.

Le verre est attaqué par les fumées qui se dégagent, et il est facile de mettre en évidence l'ammoniac. La décomposition est donc :

$$3 \left\{ AgF, 2NH^3, 2H^2O \right\} = Ag^3N + 3NH^4F + 2NH^3 + 6H^2O$$

$$\text{suivie de} \quad Ag^3N = 3Ag + N$$

Ces expériences montrent que la formation de Ag^3N n'est pas instantanée et dépend de la température, elles montrent aussi que le faux équilibre de Ag^3N est rompu plus facilement par le frottement que par l'élévation de température.

Nous avons réussi à faire cette décomposition dans un tube de pyrex assez épais, relié à une trompe à mercure par l'intermédiaire d'un tube à ponce sulfurique. On faisait détoner le fluorure dans le vide et on recueillait les gaz (1). Nous avons recueilli ainsi de l'azote *pur*; le volume ne correspond pas exactement à celui qu'on devrait trouver, l'erreur est de 10 à 12 0/0 en moins; il était donc probable qu'en même temps que la réaction écrite plus haut, il se forme aussi :

$$AgF, 2NH^3, 2H^2O = AgF + 2NH^3 + 2H^2O$$

Quant à la pesée du tube à ponce sulfurique, elle ne nous a rien donné de concordant. L'eau et l'ammoniac sont bien absorbés; mais aussi une partie du fluorure d'ammonium. On peut recueillir sur le tube la poudre blanche et reconnaître que c'est bien du fluorure d'ammonium.

B) *Décomposition lente à la température ordinaire.* -- Les cristaux, gardés dans des tubes scellés, à l'abri de la lumière, sont devenus noirs après huit mois. L'examen microscopique montre sur leur surface la présence de grains d'argent; il était donc probable que la même décomposition, qui se fait en quelques secondes à 165°, se fait aussi, quoique beaucoup plus lentement, à la température ordinaire.

TABLEAU I.

Décomposition du fluorure d'argent-ammonium.
(Cristaux broyés dans le vide sulfurique.)

Temps en jours	Perte de poids p. 100				
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5
1	12.6	12.4	12.8	12.8	12.5
2	18.3	18.1	18.4	18.3	
6	23.9	23.7	24.2		
11	24.7	24.6	24.7		
16	25.2	25.0	25.1		
36	26.2	26.2	26.1		
87	27.0	26.9	26.7		
155	29.2	28.8	28.6		
167	29.4		28.8		
212			29.5		

(1) DERVIN et OLMER, *C. R.*, 1922, t. 175, p. 1058.

Nous avons hâté cette décomposition, en la faisant dans des dessiccateurs, et nous avons essayé de l'étudier systématiquement.

Cinq échantillons de fluorure d'argent-ammonium, broyés, de poids connus, voisins de $2^{gr},5$, sont placés dans le vide sulfurique, à l'obscurité. On les pèse de temps en temps, et on calcule la perte de poids 0/0. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

En même temps, un échantillon, non broyé, est mis dans le vide sulfurique.

Enfin, deux échantillons, broyés, sont laissés à la pression ordinaire, l'un en présence d'acide sulfurique, l'autre en présence de chaux vive et de chlorure d'ammonium. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Décomposition du fluorure d'argent-ammonium.

Temps en jours	Perte de poids p. 100		
	N° 6. Gros cristaux dans le vide sulfurique	N° 7. Cristaux broyés à la pression ordin. avec SO^4H^2	N° 8. Cristaux broyés à la pression ordin. avec $CaO + NH^4Cl$
1	2.4	Rien	Rien
2	4.5	0.6	2.4
6	9.7	2.9	6.3
11	15.1	5.4	8.8
16	17.7	6.9	10.6
19	18.9	8.1	11.7
23		9.0	12.4
36		11.9	15.3
87		17.8	21.2
155		19.4	22.6
182		19.8	22.9

L'examen de ces tableaux montre que dans le dessiccateur, en présence d'ammoniac, la perte de poids est beaucoup plus rapide que dans le dessiccateur à acide sulfurique (échantillons 7 et 8); résultat paradoxal qui s'expliquera plus loin.

D'où vient cette perte de poids? On peut prévoir quatre réactions, se produisant successivement ou simultanément :

$$AgF, 2NH^3, 2H^2O = AgF, 2NH^3 + 2H^2O \quad (1)$$

$$AgF, 2NH^3, = AgF, + 2NH^3 \quad (2)$$

$$3 \{ AgF, 2NH^3 \} = Ag^3N + 3NH^4F + 2NH^3 \quad (3)$$

$$Ag^3N = 3Ag + N \quad (4)$$

la perte de poids provient de l'eau, de l'ammoniac, de l'azote et peut-être un peu du fluorure d'ammonium, légèrement volatil à la température ordinaire.

C) *Il se forme du nitrure d'argent avant que le fluorure ait perdu toute son eau.* — C'est ce que montre l'analyse d'une partie de l'échantillon n° 6, faite le 19e jour, au moment où la perte de poids 18,9 0/0 correspond à peu près à la perte de $2H^2O$. Les cristaux sont complètement noirs jusqu'au centre. On les dissout dans l'eau et on filtre sur creuset d'alundum taré. On trouve alors 5,4 0/0 de corps noir insoluble, détonant par la chaleur.

On recommence la même opération sur le reste de l'échantillon. On constate que, très rapidement, les eaux de lavage ne contiennent plus d'argent. Le creuset d'alundum est alors mis dans un tube spécial en pyrex, relié à la trompe à mercure. On fait le vide. En chauffant avec précautions, le corps noir se décompose, il reste de l'argent. Les gaz recueillis ne contiennent que de l'azote. Donc *le corps noir est du nitrure, et ce nitrure est insoluble dans l'eau froide.*

III. — *Méthode d'analyse pour suivre la décomposition.*

L'expérience précédente donne une méthode pour avoir, à chaque instant, la composition du mélange, ce qui permet de suivre la marche de la décomposition.

L'échantillon est pesé dans un creuset d'alundum taré, puis lavé par le minimum d'eau froide dans le creuset lui-même. Le creuset est alors séché dans le vide sec, et pesé. On a ainsi la somme des poids de nitrure et d'argent libre. On traite le creuset par l'acide sulfurique étendu qui transforme le nitrure en sulfate d'argent et en sulfate d'ammonium, réaction totale comme l'a remarqué Raschig (1), puisqu'il ne se dégage aucun gaz. L'argent libre n'est pas attaqué. Une nouvelle pesée donne le poids de cet argent libre, d'où, par différence, le poids de nitrure.

On peut aussi mettre le creuset, sur un matelas de laine de verre, dans le tube spécial en pyrex, relié à la trompe à mercure, faire le vide, et chauffer avec précaution. Le volume d'azote dégagé donne le poids de nitrure et, par différence, le poids d'argent.

Dans une partie de la dissolution, on dose l'argent, puis le fluor par le fluorure de calcium; dans une autre partie, l'argent, puis l'ammoniac, par le chlorure de platine. Du poids d'argent, on tire le poids de fluor combiné; l'excès de fluor donne le poids de fluorure d'ammonium. L'ammoniac qui reste donne le poids d'$AgF.2NH^3$ non décomposé. La différence avec 100 de la somme de tous les corps trouvés donne le poids d'eau et, par suite, du corps non décomposé. La valeur de l'analyse se reconnaît en calculant la perte d'eau, d'ammoniac et d'azote au moyen des équations (1), (2), (3) et (4) et en comparant cette perte 0/0 à la perte 0/0 trouvée directement.

(1) *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, 1886, t. **93**, p. 233.

Ces analyses sont délicates. Le nitrure est stable quand il est mélangé d'une grande quantité de corps inertes, mais après lavage à l'eau, il devient fulminant par le frottement. Nous avons pourtant pu conduire quatre analyses jusqu'au bout, et nous attribuons ce fait au choix que nous avons fait des creusets d'alundum : ces creusets sont un peu poreux, la filtration se faisait à la trompe et les grains de nitrure, très fins, sont englobés dans la masse poreuse du creuset ; le transport du creuset ne produit ainsi aucun frottement des grains les uns sur les autres.

Nous avons pourtant eu quelques explosions, presque toujours au séchage dans le dessiccateur. Dans ce cas, le creuset est brisé, même s'il n'y a que quelques centigrammes de produit. La force de l'explosion est toujours dirigée vers le fond du creuset, qui est pulvérisé, alors que toute la partie supérieure est intacte ; en même temps, l'argent est projeté sur la partie supérieure du dessiccateur avec une force telle qu'on obtient un miroir continu très stable, qu'on peut frotter à l'eau, sans que l'adhérence au verre cesse.

Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau III.

Tableau III.

Analyse du mélange de fluorure d'argent-ammonium et de ses produits de décomposition.

		N° 6 19 jours vide sulfur.	N° 2 155 jours vide sulfur.	N° 1 167 jours vide sulfur.	N° 8 182 jours $CaO + NH^4Cl$
Insoluble	Ag^3N	5.4	9.9	9.7	3.3
	Ag		5.5	6.6	15.2
Soluble	$AgF, 2NH^3, 2H^2O$	35.2	11.0	9.2	5.9
	$AgF, 2NH^3$	32.1	24.1	23.8	57.8
	AgF	24.9	45.8	46.7	11.5
	NH^4F	1.6	3.7	4.0	6.3
Perte	N de Ag^3N		0.2	0.2	0.5
	$NH^3 + H^2O$ de Ag^3N	2.3	6.5	6.9	8.0
	H^2O de $AgF, 2NH^3$	7.1	5.4	5.3	12.9
	$NH^3 + H^2O$ de AgF	13.7	25.2	25.7	4.3
	NH^4F volatilisé	0.2	1.4	1.4	
	Total	23.3	38.7	39.5	25.7
Perte 0/0 du produit total		18.8	27.9	28.3	20.4
Trouvé		18.9	28.8	29.4	22.9

L'examen de ce tableau, et de résultats partiels d'analyses,

terminées par des explosions, permet de faire les remarques suivantes :

1° *Les quatre réactions indiquées plus haut se font simultanément.* — Le n° 6, après 19 jours, contient du nitrure; le n° 8, après 182 jours, contient encore du fluorure hydraté;

2° *Influence du broyage.* — Le broyage augmente évidemment la vitesse de départ de l'eau, mais ne change probablement pas la vitesse de formation du nitrure (voir n° 6 et n° 4);

3° *Influence d'une atmosphère ammoniacale.* — L'influence de l'ammoniac se manifeste de trois façons.

D'abord, la transformation du fluorure en nitrure est plus rapide que dans le vide : l'ammoniac agit comme catalyseur.

L'atmosphère d'ammoniac agit aussi d'une autre façon : le nitrure y est peu stable: il est presque entièrement décomposé en argent. L'analyse le montre; d'ailleurs le produit obtenu, après le lavage à l'eau, ne détone pas bien; chauffé, il donne de petites déflagrations qui ne se propagent pas dans la masse.

Ce résultat est à rapprocher d'une observation faite par Gore (1) : le fluorure d'argent fondu est décomposé par un courant de gaz ammoniac sec, en donnant de l'argent métallique.

Nous avons pu, sans fondre le fluorure d'argent, réaliser une jolie expérience, qui montre encore cette action de l'ammoniaque. Dans un verre à expérience, on met une solution saturée de AgF, et on verse une solution très concentrée d'ammoniaque; il y a, immédiatement, décomposition tumultueuse, dégagement d'azote et précipité d'argent. La réaction marche déjà avec l'ammoniaque du commerce, mais beaucoup plus lentement.

Enfin, l'atmosphère d'ammoniac empêche la volatilisation d'une partie du fluorure d'ammonium, volatilisation qui était notable dans le vide. Cette volatilisation est certainement due à la dissociation de ce corps en NH^3, absorbé par l'acide sulfurique et HF attaqué par le verre du dessiccateur; on comprend que l'atmosphère d'ammoniac empêche cette dissociation.

IV. — *Étude du nitrure d'argent.*

Nous avons profité de la facilité relative avec laquelle on peut obtenir un peu de nitrure d'argent à partir du fluorure d'argent-ammonium, pour en préparer de petites portions qui nous out permis de préciser certaines propriétés de ce corps :

1° Malgré les explosions que nous avons eues, on peut dire que le nitrure est relativement maniable. L'amidure dont on parlera dans une communication ultérieure est plus instable.

Sur le creuset d'alundum on pouvait le transporter du dessiccateur à la balance, et les oscillations de la balance ne l'ont jamais fait détoner, taudis que Francklin (2), qui a préparé l'amidure par un autre procédé, a eu de nombreuses explosions aux pesées. Il est

(1) *Chem. News*, 1870, t. **21**, p. 29.
(2) *J. of the Amer. Soc.*, 1905, t. **27**, p. 833.

très peu sensible à la chaleur; à la pression ordinaire, il ne détone que vers 165°; on peut le garder plusieurs heures à 120°, s'il n'y a pas d'agitation ou de frottement. Dans le vide, en chauffant avec précautions, et très doucement, il se décompose sans détoner;

2° Le nitrure est insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'ammoniaque. Il était très important pour nous de connaître cette solubilité; nous l'avons mesurée en laissant le nitrure, mélangé seulement d'un peu d'argent de sa décomposition, 2 heures en contact dans le creuset d'alundum avec une solution d'ammoniaque à 7,5 mol. au litre, insuffisante pour dissoudre tout le nitrure; la solution est essorée et analysée; on a trouvé de 0,27 à 0,30 atomes d'argent au litre;

3° *Analyse de ce nitrure.* — Nous avons déjà montré que ce corps chauffé dans le vide dans un récipient relié à la trompe à mercure ne donne que de l'azote et pas d'hydrogène. Nous avons aussi employé la méthode déjà donnée par Raschig (1) : attaque par l'acide sulfurique étendu, et dosage dans la solution obtenue de l'argent et de l'ammoniac. Mais Raschig avait un mélange de nitrure et d'oxyde d'argent, de sorte que, dans la dissolution, le rapport Ag/N était toujours supérieur à 3; il concluait à la formule Ag^3N simplement, parce que le rapport n'était jamais inférieur à 3 et que dans deux cas favorables, il se rapprochait de 3. Dans nos expériences, au contraire, le nitrure n'est mélangé que d'argent métallique, inattaqué par SO^4H^2 étendu. On pèse alors le mélange, on traite par l'acide, on sèche et on pèse de nouveau, ce qui donne le poids de nitrure employé. On a donc, à la fois le poids de nitrure, d'une part, et les poids d'argent et d'azote, d'autre part. Le rapport Ag/N est très exactement 3 La comparaison de ces poids avec le poids total est moins bonne et peut différer de 5 0/0, ce qui s'explique puisqu'on pèse quelques décigrammes seulement de matière dans un creuset d'alundum, difficile à bien sécher jusqu'à poids constant, sans le chauffer.

(Laboratoire de Chimie de l'Institut catholique de Paris.)

N° 14. — Notes de laboratoire. — Sur la préparation de l'hexane normal; par M. FAILLEBIN.

(24.11.1923.)

La préparation de l'hexane normal (Beilstein 4e édit., 1,142) se fait par la réaction de Würtz appliquée à l'iodure de *n*-propyle. Il est possible de remplacer l'iodure par le bromure à condition de pulvériser le sodium.

A 25 gr. de sodium pulvérisé on ajoute 123 gr. de bromure de propyle soigneusement desséché (P^2O^5). Le mélange est dans un ballon en verre peu sensible aux variations de température, surmonté d'un très bon réfrigérant ascendant. On chauffe pour amorcer la réaction que l'on doit modérer ensuite en plongeant de temps

(1) *Ann. Chim. Pharm. Liebig*, 1886, t. 93, p. 233.

en temps le fond du ballon dans l'eau froide. Au bout d'une 1/2 heure la réaction est achevée; on distille en ayant soin de chauffer assez, à la fin, pour que le contenu du ballon primitivement bleu foncé devienne blanc. Il serait imprudent d'opérer sur beaucoup plus que les quantités indiquées, vu la violence de la réaction. L'hexane brut provenant de plusieurs opérations est débarrassé d'un peu de bromure de propyle en le traitant au réfrigérant ascendant par la soude hydroalcoolique concentrée; on distille puis rectifie sur le sodium.

Quatre opérations portant sur les quantités indiquées m'ont donné 103 gr d'hexane pur, soit un rendement de 60 0/0.

Il est essentiel que le bromure de propyle soit minutieusement sec. En effet une petite quantité d'eau attaquant le sodium donne de la soude qui, réagissant sur le bromure, produit du propène avec régénération de l'eau. Du bromure est ainsi soustrait à la réaction, et de plus le courant gazeux entraîne l'hexane et le bromure, corps à forte tension de vapeur, malgré le réfrigérant.

Pour la même raison avant de pulvériser le sodium sous le xylène, il faut le débarrasser de la soude superficielle. On y arrive parfaitement en le faisant fondre sous le xylène sans agiter. On peut après refroidissement transporter les morceaux de métal absolument nets dans du xylène anhydre pour les pulvériser.

(Laboratoire de M. Lespieau, Ecole normale supérieure.)

N° 15. — Recherches sur la formation des acétylures métalliques, par J. F. DURAND.

(3.1.1924.)

Parmi les dérivés organo-métalliques — corps où le carbone est lié *directement* à un métal — ceux de l'*acétylène* et des carbures acétyléniques vrais se distinguent de tous les autres par diverses particularités, et entre autres par leur insolubilité dans les solvants usuels (1).

Pour avoir une vue d'ensemble sur ceux d'entre eux qui sont déjà connus, et pour tenter d'en préparer de nouveaux, il est bon de considérer l'acétylène sous le rapport de sa fonction *acide*.

L'acétylène possède les caractères d'un acide extrêmement faible, comme le démontre d'une part l'obtention des acétylures « neutres » (C^2M^2) et « acides » (C^2HM) des métaux alcalins, par action

(1) Il est intéressant de remarquer que le carbure de calcium, qu'on l'écrive C^2Ca, ou qu'on adopte une formule multiple ($C^2Ca)^n$, est le premier corps connu qui renferme sûrement la triple liaison (—C≡C— dans une chaîne *fermée*. Les réactions très régulières de ce corps, qui est connu sous les deux états liquide et solide, ne permettent pas de représenter autrement sa constitution. On sait combien est difficile, en général, l'introduction de la liaison acétylénique dans une chaîne fermée. Cette liaison est d'ailleurs, même en chaîne ouverte, généralement assez instable, et n'a jamais été rencontrée dans les composés naturels.

directe de l'acétylène sur le métal, d'autre part, le fait que l'acétylène peut s'ioniser, dans une faible proportion il est vrai, en donnant les anions C^{2--} et C^2H^-, et des cations H^+ (1).

La faiblesse de la fonction acide de l'acétylène est d'ailleurs confirmée par l'hydrolyse des *acétylures* alcalins et alcalino-terreux, hydrolyse à laquelle les autres acétylures n'échappent, pratiquement, que par leur insolubilité et par celle des hydroxydes qui résulteraient de cette réaction.

* * *

La nature acide de l'acétylène étant admise, il est permis de penser à préparer ses *sels*, les acétylures, par les méthodes générales qui servent à obtenir les sels métalliques binaires. Il m'a paru intéressant de dresser, comme exemple, le tableau des principales méthodes de formation des chlorures. En transposant ensuite ces méthodes aux acétylures, on aura des modes de formation de ces corps, qui pourront être tous imaginés, sinon tous réalisés. Ces méthodes sont les suivantes :

1° Action de l'acide ou d'un de ses sels sur le métal :

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl^2 + H^2;$$
$$Zn + CuCl^2 \rightarrow ZnCl^2 + Cu.$$

2° Action de l'acide sur un composé du métal (oxyde, hydroxyde, sel complexe) :

$$Zn(OH)^2 + 2HCl \rightarrow ZnCl^2 + 2H^2O.$$

3° Double décomposition entre un sel de l'acide étudié et une base ou un sel :

$$AgNO^3 + KCl \rightarrow AgCl + KNO^3.$$

4° Action d'un corps simple (radical de l'acide) sur le métal :

$$Zn + Cl^2 \rightarrow ZnCl^2.$$

5° Décomposition d'un corps contenant les éléments du sel cherché :

$$2KClO^3 \rightarrow 2KCl + 3O^2.$$

6° Action d'un corps approprié sur un composé contenant les éléments du sel cherché :

$$KClO^3 + 2Al \rightarrow KCl + Al^2O^3.$$

7° Action du radical de l'acide et d'un autre corps sur un composé du métal :

$$Al^2O^3 + 3Cl^2 + 3C \rightarrow 2AlCl^3 + 3CO.$$

(1) Voir BILLITZER, *Zeit. f. physik. Ch.*, 1902, t. 40, p. 535 ; *Mon. f. Ch.*, 1902, t. 23, p. 489, 502.

8° Action du métal et d'un autre corps simple sur un corps contenant le radical de l'acide :

$$Cl^2O + 2K^2 \rightarrow 2KCl + K^2O.$$

Dans cet exemple, c'est le même corps — le potassium — qui s'empare à la fois du chlore et de l'oxygène de l'anhydride hypochloreux.

* * *

La stabilité des acétylures aux diverses températures prend une importance de premier ordre lorsqu'il s'agit d'aborder la *préparation* de ces corps, dans laquelle, du reste, bien d'autres facteurs interviennent encore, principalement l'action de l'eau sur certains d'entre eux.

Il est clair, par exemple, que l'acétylure de sodium ne pourra se préparer par des réactions en milieux aqueux (méthode n° 2), qui donnent si aisément l'acétylure cuivreux ; et on ne l'obtiendra pas davantage au four électrique (méthode n° 4), car il ne peut exister à la température élevée qui s'y trouve réalisée.

En outre, dans certaines expériences, effectuées à température élevée, il pourra se former, au lieu de l'acétylure cherché, *un autre carbure* plus stable, sans que le métal ait pour cela changé de valence ; tandis que le magnésium, par exemple, toujours bivalent, ne donne qu'un chlorure, on peut prévoir plusieurs carbures de magnésium, correspondant à divers hydrocarbures générateurs (1).

Ces diverses circonstances ont restreint notablement le nombre des acétylures connus à ce jour. On ne connait guère, en effet, que ceux des métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les acétylures magnésique, cuivreux, cuivrique, mercurenx, mercurique et aureux ; il convient d'ajouter à cette liste les carbures d'yttrium, de lanthane et de cérium (C^2Y, C^2La, C^2Ce), préparés au four électrique, bien que ces composés n'aient pas des formules en rapport avec la valence ordinaire des métaux qu'ils renferment, et que, d'autre part, ils ne donnent pas *exclusivement* de l'acétylène dans leur réaction sur l'eau.

On ne sait s'il faut ranger parmi les acétylures le carbure C^2Mn, obtenu par l'action du sulfure de carbone sur le manganèse, vers 1400°, les auteurs n'ayant pas indiqué si l'action des acides sur ce corps donne de l'acétylène (2).

Enfin, les dérivés magnésiens acétyléniques obtenus par Jozitsch, tels que $C^2(MgBr)^2$ peuvent être considérés comme des acétylures du cation monovalent — MgBr.

Les lacunes qui viennent d'être signalées proviennent, en grande partie, de la nature même des acétylures. Tandis que la plupart des

(1) Ceci provient de la quadrivalence du carbone, et se produit avec d'autres éléments polyvalents.

Ainsi pour un seul chlorure de magnésium, $MgCl^2$, on connait deux azotures de ce métal, Mg^3N^2 et $Mg(N^3)^2$.

(2) GAUTIER et HALLOPEAU, *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 806.

chlorures, par exemple, peuvent être préparés à l'aide d'un petit nombre des procédés ci-dessus désignés (Cl^2 + métal ; HCl + métal), il convient, pour chaque acétylure en particulier, de rechercher parmi toutes ces méthodes de préparation, idéalement possibles, celles qui ont quelque chance de réussir.

Au cours des recherches que je vais exposer, j'ai pu obtenir un certain nombre d'acétylures, dont quelques-uns sont nouveaux, en utilisant, dans des conditions appropriées, plusieurs des méthodes (n°s 1, 2, 3, 5, 6 et 8), dont la liste a été donnée plus haut (1).

I. *Action de l'acétylène sur des dérivés métalliques.*

Ce mode de formation des acétylures correspond à l'action d'un acide sur un composé métallique (méthode n° 2).

Mes recherches ont porté sur l'action de l'acétylène : sur des composés métalliques en solution aqueuse, sur un hydrure métallique, sur les composés organométalliques *simples* de la forme MR^n, et enfin sur un carbure métallique dérivé du méthane.

1° *Action en solution aqueuse, sur des composés métalliques.* — L'acétylène, en réagissant sur certains sels ou certains complexes métalliques en solution aqueuse donne, comme on sait, les acétylures *explosifs* C^2Cu^2, C^2Cu, C^2Ag^2, C^2Au^2, C^2Hg^2 et C^2Hg.

Par analogie avec la formation de ces acétylures, j'ai tenté d'en préparer de nouveaux en faisant passer un courant d'acétylène dans les solutions alcalines d'hydroxydes métalliques.

Dans ces conditions, les solutions des hydroxydes de nickel et de cobalt dans l'ammoniaque n'ont pas fourni de réaction ; il en a été de même pour la solution d'hydroxyde de plomb dans la potasse, en opérant à chaud ou à froid.

Par contre, les solutions d'hydroxyde cuivreux dans la potasse et dans la soude ont donné des résultats intéressants.

Une solution très concentrée de *potasse caustique* pure, chauffée vers 50°, est saturée d'hydroxyde cuivrique, récemment précipité et bien lavé. Le liquide est filtré rapidement sur un peu de coton, ce qui donne une solution limpide, d'un beau bleu.

C'est dans cette solution que l'on fait passer un courant rapide d'acétylène pur. A la température de 35° environ, il se forme un précipité abondant, de couleur brun rouge. On arrête l'expérience quand tout le cuivre a été précipité.

Le corps obtenu dégage abondamment de l'acétylène, sous l'action de l'acide chlorhydrique ou du cyanure de potassium, lorsqu'on le soumet à ces réactifs aussitôt après l'avoir préparé.

(1) Dans mes expériences, j'ai utilisé avantageusement, pour déceler la présence de l'acétylène au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal, le petit appareil que j'ai présenté à la Société chimique de France, *Bull. Soc. chim.* (4), 1915, t. 13, p. 380.

Ce dispositif, extrêmement simple, évite le contact du réactif avec les parois du tube à réaction, ce qui est préférable lorsque ces parois sont souillées par d'autres substances pouvant empêcher ou masquer la formation de l'acétylure cuivreux.

Mais au bout de peu de temps, quand le corps a graduellement noirci, il donne surtout, sous l'action des mêmes réactifs, une matière noirâtre, légère et floconneuse, qui ne renferme presque pas de cuivre, et qui constitue un composé organique colloïdal.

L'analyse du précipité cuivrique, après dessiccation sur l'acide sulfurique, a fourni les résultats suivants :

Masse de la substance : 1gr,064.

	Trouvé	Calculé pour C^2Cu
	gr	gr
Cu	0,756	0,772

Comme la substance, même bien desséchée sur l'acide sulfurique, retient toujours un peu d'eau, comme on peut s'en rendre compte par un essai au tube fermé, il est naturel d'attribuer à la présence de cette eau le léger déficit en cuivre révélé par l'analyse.

Le produit obtenu est visiblement identique à celui obtenu par Söderbaum (1) par l'action de l'acétylène sur une solution ammoniacale d'un sel *cuivrique*, à la température de — 5°. Ce savant attribue au précipité la formule $12C^2Cu, H^2O$ et il considère comme étant « de la nature des substances humiques » le corps organique colloïdal dont j'ai parlé plus haut.

Il ressort de ce qui précède que le précipité formé primitivement par l'acétylène est bien l'acétylure cuivrique, corps brun rouge : ce corps se polymérise ensuite en donnant le composé noir, qui ne peut plus régénérer l'acétylène.

En opérant de même avec la soude caustique, on n'observe pas la formation du précipité sous l'action de l'acétylène.

Il convient de remarquer que les solutions de l'oxyde cuivrique dans la soude sont beaucoup plus stables que ses solutions dans la potasse ; on a même isolé le composé $Cu(ONa)^2$ (2).

2° *Action sur les hydrures métalliques.* — Moissan (3) a signalé les réactions de l'acétylène avec les hydrures de potassium, de sodium, de rubidium, de cæsium, de calcium, ce qui fournit les acétylures C^2HM et C^2Ca.

Il m'a paru intéressant de tenter la réaction de l'acétylène sur l'*hydrure cuivreux* Cu^2H^2, obtenu par l'action d'une solution de sulfate cuivrique sur l'acide hypophosphoreux (4).

On sait que Wurtz attribuait la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'hydrure cuivreux à l'attraction de l'hydrogène positif de l'acide ($\overset{+}{H}\overset{-}{Cl}$) pour l'hydrogène négatif de l'hydrure ($\overset{-\,-}{Cu^2}\overset{++}{H^2}$) : le fait, aujourd'hui reconnu, que dans les hydrures alcalins l'hydrogène joue le rôle d'*anion*, vient à l'appui de cette conception. Il semble donc que l'acétylène, acide faible, puisse réagir aussi sur l'hydrure cuivreux.

Cet hydrure se décomposant vers 60°, lorsqu'il est extrait du

(1) Söderbaum, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 760 et 814.

(2) Voir à ce sujet, l'article *Cuivre*, de P. Sabatier, dans le *Traité de Chimie générale* de Henri Moissan, Paris 1906, t. 5, p. 117 et 127.

(3) H. Moissan, *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1523.

(4) Vorländer et Meyer, *Lieb. Ann.*, 1902, t. **320**, p. 143.

mélange qui a servi à le préparer, j'ai opéré avec précaution dans les trois essais suivants :

1° Action d'un courant d'acétylène pur et sec sur l'hydrure sec, chauffé progressivement jusqu'à 60° ;

2° Action de l'acétylène sur l'hydrure, chauffé progressivement, dans l'eau ou dans l'acétone, jusqu'à 56° (1) ;

3° Action de l'acétylène sur l'hydrure, chauffé dans sa solution génératrice jusqu'à 70°.

Dans aucun de ces essais le composé cuivreux n'a changé d'aspect. Comme l'acétylure cuivreux a le même aspect que l'hydrure correspondant, le solide rouge restant après la réaction a été chauffé et une autre portion a été soumise à l'action de l'acide chlorhydrique. Dans le premier cas, le précipité n'a pas donné d'explosion, et dans le second cas il n'a pas dégagé d'acétylène : il ne s'est donc pas formé d'acétylure cuivreux.

3° *Action sur les dérivés organo-métalliques.* — Les dérivés organo-magnésiens mixtes de Griguard, de la forme R-Mg-X, où X est un atome d'halogène, soumis à l'action de l'acétylène, fournissent, comme on sait, les organo-métalliques mixtes de l'acétylène, $C^2(MgX)^2$, découverts par Jozitsch (2).

J'ai voulu rechercher si certains dérivés organo-métalliques *simples*, de la forme MR^n, pourraient aussi entrer en réaction avec l'acétylène, en donnant un hydrocarbure et un acétylure, suivant l'équation :

$$2MR^n + nC^2H^2 \rightarrow 2nH.R + (C^2)^nM^2.$$

Les composés organo-métalliques du zinc étant connus par leur grande aptitude à entrer en réaction, j'ai commencé ces recherches par le zinc-éthyle et j'ai utilisé ensuite quelques autres dérivés analogues, que j'ai pu préparer moi-même ou me procurer.

Action de l'acétylène sur le zinc-éthyle.

Dans une communication préliminaire (3), j'ai déjà signalé cette réaction, qui conduit à l'*acétylure de zinc*.

Pour réaliser l'expérience, je me suis servi de l'appareil représenté par la figure ci-jointe. L'acétylène est engendré dans un ballon A, par l'action, sur le carbure de calcium, de l'éthanol étendu d'eau, suivant la méthode recommandée par Mathews (4). Quand le dégagement d'acétylène se ralentit, on laisse couler un peu d'eau dans le ballon au moyen d'une poire à brome ; on peut obtenir ainsi un dégagement gazeux très régulier. L'acétylène traverse d'abord deux flacons laveurs, dont le premier renferme une solution faiblement acide de sulfate cuivrique, le second une solution acide de bichromate de potassium.

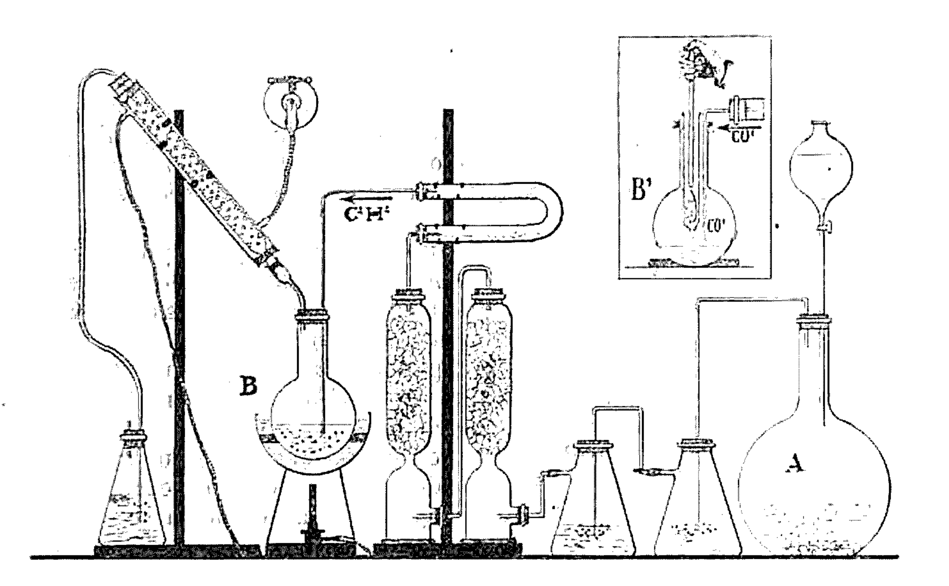
(1) L'acétylène étant très soluble dans l'acétone, on pouvait espérer que cette circonstance favoriserait la réaction.
(2) Jozitsch, *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. 30, p. 210.
(3) J. F. Durand, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 992.
(4) Mathews, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1900, t. **22**, p. 106.

Le gaz ainsi purifié passe à travers deux colonnes desséchantes remplies de chlorure de calcium ou de chaux vive et finit de se dessécher dans un tube assez long à anhydride phosphorique.

L'acétylène pur et sec arrive dans le ballon B, plongé dans un bain d'huile et renfermant une solution de zinc-éthyle dans trente fois environ son volume de ligroïne (Eb. = 120-130°).

L'excès d'acétylène traverse un réfrigérant ascendant destiné à condenser les vapeurs provenant de la solution, puis s'échappe dans l'atmosphère après avoir barboté dans la ligroïne, qui isole le contenu de l'appareil du contact de l'air.

Pour introduire le zinc-éthyle dans le ballon B, ce qui doit se faire à l'abri de l'air, j'ai adopté le dispositif suivant, représenté en



B' sur la figure. Dans le col du ballon s'engage un tube en verre épais, ouvert à ses deux extrémités et rétréci à sa base ; ce tube est soutenu par un fil de fer accroché au rebord du col du ballon. Au moyen d'un tube coudé, on amène jusqu'au fond du ballon, préalablement desséché, un courant de gaz carbonique sec. Le ballon étant rempli de ce gaz, ainsi que le tube en verre épais, on introduit dans ce dernier une ampoule scellée renfermant 5 grammes de zinc-éthyle.

On brise l'ampoule au moyen d'une tige de fer que l'on engage dans le tube en verre épais. Pour se garantir de la projection éventuelle de quelques gouttes de zinc-éthyle, on peut fermer le tube, à sa partie supérieure, au moyen d'un peu de coton, à travers lequel la tige de fer glisse à frottement doux ; on peut aussi employer une rondelle assez grande de carton d'amiante, dont le centre est percé d'un trou pour laisser passer la tige de fer.

Quand le zinc-éthyle a coulé dans le ballon, on rince le tube au moyen d'un peu de ligroïne et on le retire. Il ne reste plus qu'à

disposer le ballon dans la position B de la figure, pour exécuter l'expérience.

A la température ordinaire, quand l'acétylène a chassé le gaz carbonique, on n'observe aucune réaction, ou du moins le léger louche qui apparaît au bout de quelques instants peut-il être attribué à l'action d'une trace d'humidité.

Pour que la réactiou soit nette, il faut atteindre le point d'ébullition du liquide. A cette température, on voit se former dans le ballon B un précipité blanc jaunâtre, qui reste partiellement en suspension.

Au bout d'une heure environ, l'expérience est terminée ; on reconnaît qu'il en est ainsi à ce que le liquide, après refroidissement dans le courant d'acétylène, ne donne plus de fumées à l'air.

Quand le précipité a fini de se déposer, on décante avec précaution le liquide surnageant et on verse le précipité sur un filtre, où on le lave avec un peu de ligroïne légère.

Après avoir desséché rapidement le précipité, on l'enferme dans un flacon sec pour le soustraire à l'action de l'humidité de l'air.

Le corps obtenu constitue une poudre d'un blanc jaunâtre dans la ligroïne, d'un blanc pur quand elle est bien desséchée. Il ne paraît pas cristallin.

Soumis à l'action de l'eau, il donne un précipité d'hydroxyde de zinc, en dégageant de l'acétylène pur. Avec une solution de soude, la réaction est plus vive et produit aussi de l'acétylène, sans formation de précipité (zincate soluble de sodium).

A l'air humide, le corps s'altère peu à peu, en perdant la propriété de réagir sur l'eau. Chauffé vers 350°, il se décompose sans explosion, avec production de charbon.

La *composition* du produit, que les propriétés ci-dessus suffisent déjà à identifier comme acétylure de zinc, a été établie en mesurant le volume d'acétylène pur dégagé au contact de la soude par une masse connue de substance.

Pour faire cette détermination, j'ai introduit, dans une éprouvette remplie de mercure et renversée sur la cuve à mercure, quelques centimètres cubes d'une solution concentrée de soude, et ensuite 0gr,21 du corps étudié, en opérant rapidement pour éviter l'altération du produit à l'air humide.

Après la réaction, le volume d'acétylène, ramené aux conditions normales, s'est trouvé égal à 49cc,8.

Le volume calculé, pour une masse égale de C^2Zn, serait de 52cc,6.

Il s'agit donc bien de l'*acétylure de zinc* formé suivant l'équation :

$$C^2H^2 + Zn(C^2H^5)^2 \longrightarrow C^2Zn + 2H.C^2H^5 \text{ (1)}$$

On voit que le zinc, d'après les propriétés de son acétylure, se classe à la suite des métaux alcalino-terreux et du magnésium, qui

(1) Si, au cours de la réaction, on absorbe l'excès d'acétylène par solution ammoniacale de chlorure cuivreux, on obtient un résidu gazeux inflammable qui représente évidemment l'éthane formé d'après cette équation.

donnent, comme lui, des acétylures non explosifs et attaquant l'eau à froid.

Action de l'acétylène sur le mercure-éthyle.

J'ai tenté cette réaction successivement : à froid dans l'acétone ; à froid, puis à chaud, dans la ligroïne.

1° *Expérience dans l'acétone.* — Dans 50 cc. d'acétone saturée d'acétylène, à la température du laboratoire (17°), j'ai versé 15 grammes environ de mercure-éthyle Ce liquide s'y dissout et, au bout d'un quart d'heure environ, on observe la formation d'un corps blanc, cristallisé, qui se rassemble à la partie inférieure du vase.

Si le vase est maintenu fermé et si la température ne varie pas, le précipité est permanent ou du moins ne se détruit que très lentement et avec dépôt de mercure. Si, au contraire, on laisse le vase ouvert, ce qui permet à l'acétylène dissous de s'échapper dans l'atmosphère, ou encore si, le vase étant fermé, on élève suffisamment la température, les cristaux disparaissent peu à peu.

Ce sont là les caractères d'une combiuaison dissociable, renfermont du mercure-éthyle et de l'acétylène ; je me propose d'en faire l'étude ultérieurement.

2° *Expérience dans la ligroïne.* — L'appareil qui m'a servi est celui que j'ai décrit plus haut dans le cas du zinc-éthyle. J'ai soumis à l'action d'un courant acétylène une solution de 5 grammes de mercure-éthyle dans 50 cc. de ligroïne de point d'ébuliition 120-130°.

Les manipulations ne présentent ici aucune difficulté, les dérivés organo-mercuriques pouvant être manipulés à l'air sans inconvénient.

Le mélange étant placé dans le ballon B, celui-ci a été chauffé lentement au bain d'huile. Jusqu'au point d'ébullition du liquide, il ne se manifeste pas de changement appréciable ; mais, à cette température, le liquide commence à brunir et finit par prendre une teinte très foncée. Au bout d'une demi-heure, on trouve, dans le ballon, du mercure précipité en fines gouttelettes. Après décantation, le liquide laisse déposer une substance brune, amorphe, très divisée.

La température de réaction, dans cette expérience, est supérieure à celle où se décompose l'acétylure mercurique produit par la réaction :

$$Hg(C^2H^5)^2 + C^2H^2 \rightarrow C^2Hg + 2H.C^2H^5$$

Dans ces conditions, on n'obtient que les éléments, carbone et mercure, qui se séparent aisément, étant donnée la grande différence de leurs deusités.

En réalité, le phénomène est plus compliqué et la substance brune, d'apparence colloïdale, retient encore de l'hydrogène et du mercure.

Action de l'acétylène sur le mercure-phényle.

En opérant comme dans le cas précédent, avec 5 grammes de mercure-phényle dissous dans la ligroïne bouillant à 120-130°, on

n'observe, même après deux heures d'ébullition, aucun changement apparent.

Pendant le refroidissement, le mercure-phényle se reprécipite en cristaux.

L'insuccès de cette expérience tient évidemment au caractère négatif du groupe phényle, que l'acétylène, malgré sa fonction légèrement acide, ne suffit pas à déplacer, du moins à la température où j'ai opéré.

Action de l'acétylène sur le plomb-éthyle.

J'ai soumis à l'action de l'acétylène, dans le même appareil, 1 gramme environ de plomb-éthyle dissous dans 50 cc. de benzène. Il ne s'est produit aucune réaction ni à froid, ni à l'ébullition.

Action de l'acétylène sur le plomb-phényle.

La ligroïne (Eb. = 120-130°) dont je me suis servi est un mauvais dissolvant à froid pour le plomb-phényle, mais elle le dissout bien à l'ébullition. A cette température, maintenue pendant deux heures, l'acétylène n'a pas réagi et, par refroidissement, le plomb-phényle s'est précipité en jolis cristaux.

CONCLUSIONS.

Les expériences que je viens de décrire et que je me propose d'étendre à d'autres dérivés organo-métalliques *simples* (principalement à ceux de l'aluminium, du glucinium et du cadmium) permettent, malgré leur petit nombre, de tirer avec quelque probabilité les déductions suivantes.

L'acétylène peut réagir sur certains dérivés organo-métalliques simples en donnant les acétylures correspondants. Une élévation de température favorise la réaction, mais il peut arriver que la température de réaction soit plus élevée que la température de décomposition de l'acétylure cherché, auquel cas on n'obtient que du carbone et le métal.

Les dérivés du groupe phényle conviennent moins bien que ceux du groupe éthyle, si même ils peuvent réagir.

4° *Action sur les carbures métalliques dérivés du méthane.* — Enfin on peut envisager l'action de l'acétylène sur un carbure métallique dérivé d'un hydrocarbure à fonction acide moins apparente. Le seul carbure bien défini et facilement accessible répondant à ces conditions est le carbure d'aluminium C^3Al^4 préparé au four électrique et qui se trouve facilement dans le commerce à un degré assez grand de pureté.

Action de l'acétylène sur le carbure d'aluminium.

J'ai tenté cette réaction dans l'espoir d'obtenir de l'*acétylure d'aluminium* $(C^2)^3Al^2$ et du méthane.

Les données thermochimiques ne sont pas en faveur de cette réaction. On a, en effet :

$$3C + 3Al \rightarrow C^3Al^3 + 232 \text{ Cal.}$$

tandis que les chaleurs de formation des acétylures, à partir des éléments (Na, Ca, Li, Cu²), ont été trouvées toutes négatives.

La réaction essayée, en effet, ne s'est pas réalisée.

Pour faire l'expérience, j'ai placé 5 grammes de carbure d'aluminium, finement pulvérisé, dans un tube en verre d'Iéna traversé par un courant d'acétylène pur et sec et chauffé sur une grille à gaz. En élevant progressivement la température jusqu'à 500° environ, l'aspect du carbure d'aluminium ne s'est pas modifié (1). Entre 400 et 500°, il s'est dégagé des vapenrs qui se sont condensées en gouttelettes à l'extrémité froide du tube et qui représentent les produits de condensation de l'acétylène (benzène, etc.) observés par Berthelot dans une expérience demeurée classique.

La pondre restant dans le tube à la fin de l'expérience et refroidie dans le courant d'acétylène n'a pas donné trace de ce gaz au contact de l'eau ou des acides ; il ne s'était donc pas formé d'acétylure d'aluminium.

(Laboratoire de recherches de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 16. — Acides amyl-acryliques α.β-dihalogénés; par MM. Charles MOUREU et Max Hans SCHINDLER.

(4.1.1924.)

1° L'objet de ces recherches était l'étude des dérivés α.β-dihalogénés de l'acide amylacrylique $CH^3(CH^2)^4$-CX CX-COOH, en vue de l'obtention des isomères stéréochimiques.

On a décrit, dans la série grasse, les acides acryliques et crotoniques α.β-dichlorés et α-β-dibromés. Seuls les acides crotoniques dihalogénés ont été isolés sous deux formes différentes, correspondant sans doute aux isomères prévus par la théorie.

On ne connaît pas d'isomères stéréochimiques des acides acrylique et crotoniques diiodés.

2° Nous avons préparé les acides α.β-dibromoamylacrylique C^5H^{11}-CBr=CBr-CO^2H et α.β-diiodoamylacrylique C^5H^{11}-CI CI-CO^2H à partir de l'acide amylpropiolique C^5H^{11}-C C-CO^2H, par addition de deux atomes de brome ou d'iode.

La fixation de brome sur la liaison acétylénique de l'acide amylpropiolique se fait facilement en solution chloroformique. Nous ne sommes pas encore en mesure de préciser si le produit de la réaction est un des deux isomères ou bien leur mélange. L'acide α.β

(1) En un point de l'intérieur du tube, il s'est produit un dépôt volumineux de charbon. Ce corps provenait certainement de la décomposition de l'acétylène par un fragment d'aluminium libre existant comme impureté dans le carbure d'aluminium. Voir Kusnezow, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2872.

dibromo-amylacrylique a été obtenu sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 140° sous une pression de 3 mm. Il ne nous a pas été possible de le faire cristalliser.

Comme il était à prévoir, l'acide amylpropiolique fixe beaucoup plus difficilement l'iode que le brome. La réaction est très lente à la température ordinaire. Même à chaud, il est préférable d'opérer sur l'acide seul, en l'absence de tout solvant On peut d'ailleurs introduire plus de deux atomes d'iode dans l'acide amylpropiolique, en faisant agir l'halogène sur l'acide à chaud pendant plusieurs heures. L'acide α.β-diiodo-amylacrylique cristallise en aiguilles blanches qui fondent à 47°,5-49°.5.

3° Ni la distillation fractionnée de l'acide dibromé, ni la cristallisation fractionnée de l'acide diiodé ne nous ont permis d'isoler les isomères éthyléniques de ces deux acides.

C'est dans l'espoir d'atteindre ces stéréoisomères que nous avons préparé les sels de potassium, de plomb et d'argent. Ces sels cristallisent bien, mais leur purification est difficile, parce qu'ils sont extrêmement solubles dans certains solvants et presque insolubles dans d'autres. Ils sont d'ailleurs moins stables que les acides correspondants.

Nous avons tenté de réaliser la séparation des isomères par cristallisation ou précipitation fractionnées des sels, et nos essais dans cette voie ont été fort nombreux. Nous n'avons jamais réussi, à partir du même sel, à obtenir deux formes cristallines différentes. D'un autre côté, les échantillons d'acide dihalogéné, régénérés des sels purs, avaient les mêmes propriétés que ceux obtenus directement à partir de l'acide acétylénique (sauf toutefois, et fort heureusement, le cas de l'acide diiodé préparé par décomposition du sel neutre de plomb, qui a cristallisé spontanément, nous fournissant ainsi l'amorce nécessaire pour faire cristalliser l'acide diiodé brut).

Il semblerait donc qu'il n'y a qu'un seul isomère dans ces sels. Pour l'acide diiodé, nous décrivons l'un des isomères purs, qui se forme d'ailleurs presque exclusivement. Il nous paraît probable, par contre, que l'acide dibromé, qu'il nous a été impossible de faire cristalliser, est constitué par un mélange des deux isomères, dont l'un serait peut-être fort prépondérant. Quant à l'échec de nos tentatives d'obtention de cet acide à l'état cristallisé, il pourrait s'expliquer par nos observations sur l'acide diiodé, lequel est tellement soluble dans tous les solvants organiques, qu'une très petite proportion d'impuretés suffit à le liquéfier, en donnant un mélange qui ne cristallise pas *spontanément*, même s'il est fortement refroidi.

D'une manière générale, les acides amylacryliques dihalogénés sont moins stables que les acides acryliques et crotoniques correspondants. La préparation de ceux-ci est plus facile; ils ne se décomposent pas à la température de l'eau bouillante et ils cristallisent très facilement. Au contraire, si l'acide amylpropiolique, à la vérité, fixe aisément le brome, l'addition d'iode est pénible; les deux acides (dibromé et diiodé), en outre, se décomposent plus ou moins vite à 100°, et la cristallisation spontanée de l'acide diiodé ne se fait que dans des conditions très spéciales.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — *L'acide α.β-dibromo-amylacrylique* C^5H^{11}-CBr=CBr-CO^2H *et ses sels.*

1° *Préparation de l'acide. — Propriétés.*

Sur une molécule (8 gr.) d'acide amylpropiolique, qu'on refroidit dans un petit ballon entouré de glace, on verse goutte à goutte deux atomes (9gr,3) de brome en solution chloroformique au 10e. L'acide, qui au début est à l'état solide, se liquéfie rapidement. On agite le ballon constamment, et on ajoute le brome au fur et à mesure que le mélange refroidi se décolore. La décoloration, d'abord instantanée, devient très lente vers la fin. Lorsque la totalité du brome a réagi, on évapore le chloroforme dans le vide, et on distille le résidu sous une pression de 2-3 mm. Trois distillations sont nécessaires pour obtenir l'acide dans un état de pureté suffisant.

L'acide α.-β-dibromo-amylacrylique est un liquide incolore, sans odeur, bouillant à 144°/3 mm. Il se colore lentement sous l'action de la lumière, même à l'abri de l'air. D_4^{18} = 1,6144 ; $n_D^{19,5}$ = 1,5320 ; R (trouvé) = 56,4, (calculé) = 56,0.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,2646 ; AgBr, 0gr,3297. — Trouvé : Br 0/0, 53,03. — II. Subst., 0gr,3001 ; AgBr, 0gr,3765. — Trouvé : Br 0/0, 53,39. — Calculé pour $C^8H^{12}O^2Br^2$: Br 0/0, 53,28.

Nous n'avons pas réussi à obtenir le corps à l'état cristallisé. Liquide à — 18°, il se présente à — 80° sous forme d'une masse dure et transparente, qui laisse soupçonner qu'on a affaire à un mélange.

2° *Sel de potassium de l'acide α.β-dibromoamylacrylique*

C^5H^{11}-CBr=CBr-CO^2K.

Le sel de potassium s'obtient en neutralisant une solution alcoolique de l'acide par le carbonate de potassium. Après évaporation de l'alcool, deux cristallisations du résidu dans l'acétone suffisent pour l'obtenir pur.

Le sel se présente en petits rhomboèdres incolores, dont les arêtes sont très nettes. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, assez solnble dans l'acétone chaude, peu soluble dans l'acétone froide et le chloroforme, mais insoluble dans l'éther.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,2085 ; AgBr, 0gr,2323. — Trouvé : Br 0/0, 47,42. — II. Subst., 0gr,2019 ; AgBr, 0gr,2235. — Trouvé : Br 0/0, 47,11. — Calculé pour $C^8H^{11}O^2Br^2K$: Br 0/0, 47,28.

Dosage du potassium. — I. Subst., 0gr,6022 ; K^2SO^4, 0gr,1542. — Trouvé : K 0/0, 11,49. — II. Subst., 0gr,6061 ; K^2SO^4, 0gr,1575. — Trouvé : K 0/0, 11,66. — Calculé pour $C^8H^{11}O^2Br^2K$: K 0/0, 11,57.

La cristallisation fractionnée du sel dans l'acétone chaude ne donnait aucune séparation d'isomères, pas plus d'ailleurs que la précipitation du sel de la solution alcoolique par l'éther. Les cristaux paraissaient homogènes, et cependant l'acide dibromé, retiré des différentes fractions du sel de potassium (qu'on décomposait par l'acide sulfurique), ne cristallisait pas aux basses températures et prenait la consistance visqueuse, comme le font généralement les mélanges.

3° Sels de plomb de l'acide α.β-dibromoamylacrylique.

Nous avons obtenu deux sels de plomb : l'un, neutre, correspondant à la formule $(C^5H^{11}CBr{=}CBrCOO)^2Pb$, et l'autre, basique, correspondant à la formule $(C^5H^{11}CBr{=}CBrCOO)^2Pb.PbO$.

A. *Sel neutre.* — On fait réagir une demi-molécule ($1^{gr},1$) d'hydroxyde de plomb sur 1 molécule ($2^{gr},7$) d'acide dibromoamylacrylique en milieu alcoolique (5 cc.). On agite pendant quelques minutes, puis pour terminer la réaction on chauffe, au bain-marie, un instant très court, de manière à éviter la formation du sel basique. De fins cristaux se séparent de la solution par refroidissement. On les essore et on les fait cristalliser à nouveau dans l'alcool chaud. Une dernière cristallisation donne le sel à l'état de pureté.

Il se présente, après cristallisation dans l'alcool ou dans l'acétone, en longues aiguilles blanches. Il est extrêmement soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'acétone chaude, très peu soluble à froid dans l'acétone ou l'alcool, insoluble dans l'eau.

Il s'altère rapidement à l'air libre et lentement en flacon bouché. La solution éthérée est particulièrement instable.

Dosage du brome. — I. Subst., $0^{gr},2040$; AgBr, $0^{gr},1922$. — Trouvé : Br 0/0, 40,09. — II. Subst., $0^{gr},2175$; AgBr, $0^{gr},2050$. — Trouvé : Br 0/0, 40,11 — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^4Br^4PbBr$: 0/0, 39,71.

Dosage du plomb. — Subst., $0^{gr},5034$; $PbSO^4$, $0^{gr},1881$. — Trouvé : Pb 0/0, 25,53. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^4Br^4Pb$: 25,73.

B. *Sel basique.* — On dissout le sel neutre (2 grammes) dans de l'alcool (40 cc.), et l'on fait bouillir la solution pendant quelques minutes. Il se forme alors un précipité cristallin, peu abondant, de sel basique. On essore la solution chaude et l'on chasse la majeure partie de l'alcool dans le vide. Par refroidissement il se dépose du sel neutre, reconnaissable à ses longues aiguilles; on le sépare par essorage. On le dissout dans l'alcool (40 cc.) et on porte la liqueur à l'ébullition pendant quelques minutes : nouvelle précipitation de sel basique, qu'on sépare par essorage à chaud; la liqueur-mère est concentrée; nouveau dépôt de sel neutre par refroidissement. On répète la même série d'opérations 5 à 10 fois. A partir de 2 grammes de sel neutre on a finalement obtenu $0^{gr},4$ de sel basique.

Ainsi formé par l'action de la chaleur sur une solution alcoolique de sel neutre, le sel basique se présente sous la forme de petites aiguilles blanches. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther,

peu soluble dans le chloroforme et le benzène. Il s'altère rapidement à l'air, ainsi qu'en solution, ce qui empêche qu'on puisse le purifier par cristallisation dans les solvants.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,2083; AgBr, 0gr,1548. — Trouvé : Br 0/0, 31,63. — II. Subst., 0gr,1835; AgBr, 0gr,1370. — Trouvé : Br 0/0, 31,77. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^{4}Br^{4}Pb.PbO$: Br 0/0, 31,09.

Dosage du plomb. — Subst., 0gr,3313; $PbSO^{4}$, 0gr,1918. — Trouvé Pb 0/0, 39,55. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^{4}Br^{4}Pb.PbO$: Pb 0/0, 40,30.

Remarque. — Les cristallisations ou précipitations fractionnées du sel neutre n'ont donné lieu à aucune séparation d'isomères.

L'acide dibromé, préparé à partir du sel neutre ou du sel basique (qu'on décomposait par l'hydrogène sulfuré), ne cristallisait pas à basse température.

4° *Sel d'argent de l'acide α.β-dibromoamylacrylique*

$C^{5}H^{11}-CBr=CBr-CO^{2}Ag.$

On dissout une molécule (0gr,9) d'acide dibromé dans de l'alcool à 60 0/0 (10 cc.), et l'on ajoute une molécule (0gr,35) d'oxyde d'argent fraîchement préparé (à partir de 0gr,51 de nitrate d'argent et 0gr,2 de potasse caustique) et soigneusement lavé. On agite jusqu'à ce que la totalité de l'oxyde ait réagi (environ un quart d'heure). Le sel d'argent se dépose; on l'essore. On le dissout dans l'eau à chaud, en le traitant plusieurs fois et opérant rapidement chaque fois (pour éviter le plus possible la décomposition, très facile avec le sel brut, qui se colore ainsi) par de petites quantités d'eau bouillante (10 à 20 cc.) : le sel cristallise par refroidissement. Deux à trois nouvelles cristallisations dans l'eau chaude suffisent ensuite à sa purification complète.

Le sel se présente en fines aiguilles blanches. Il est assez soluble à chaud dans l'eau, l'alcool et l'acétone, peu soluble dans les mêmes solvants à froid. Il est insoluble dans l'éther et le chloroforme.

Il est stable à l'air dans l'obscurité. Il se décompose rapidement à 100°.

Dosage de l'argent. — I. Subst., 0gr,4611; AgBr, 0gr,2127. — Trouvé : Ag 0/0, 26,50. — II. Subst., 0gr,4065; AgBr, 0gr,1889. — Trouvé : Ag 0/0, 26,69. — Calculé pour $C^{8}H^{11}O^{2}Br^{2}Ag$: Ag 0/0, 26,52.

Les différentes fractions obtenues par cristallisation dans l'eau chaude présentaient toutes la même forme cristalline.

II. *L'acide α.β-diiodo-amylacrylique* $C^{5}H^{11}-CI=CI-CO^{2}H$ *et ses sels.*

1° *Préparation de l'acide. Propriétés.*

Après un grand nombre d'essais, nous avons finalement adopté la technique suivante pour la préparation de cet acide.

On chauffe dans un tube à essai, au bain-marie, pendant

20 minutes, en agitant, une molécule (2 gr.) d'acide amylpropiolique avec 2,2 atomes (4 gr.) d'iode pulvérisé. Le produit de la réaction est repris par 25 cc. de ligroïne (Eb. 35-50°), la liqueur est décolorée par l'acide sulfureux étendu (90 à 100 0/0 de la quantité théorique de l'iode ont réagi), lavée à l'eau et séchée sur le chlorure de calcium. Par évaporation dans le vide on réduit le volume à 10 cc. environ, et on amorce le résidu, fortement refroidi (glace-sel), avec un cristal de l'acide diiodé. La cristallisation est très abondaute à la température du mélange réfrigérant. Les cristaux sont séparés de l'huile-mère refroidie à la centrifugeuse.

Le rendement en acide presque pur ainsi obtenu est d'environ 60 0/0.

Pour achever la purification, on dissout le produit à la température ordinaire dans une très petite quantité de ligroïne et on le fait ensuite cristalliser en refroidissant la solution au moyen d'un mélange réfrigérant (glace-sel). La séparation des cristaux et de l'huile-mère refroidie est faite par ceutrifugation. Cette opération est répétée dix à vingt fois, jusqu'à ce que l'acide ait un point de fusion constant.

Il est utile de faire les deux ou trois premières cristallisations dans un mélange de ligroïne (80 0/0) et de toluène (20 0/0).

L'acide α-β-diodoamylacrylique cristallise dans la ligroïne en aiguilles blanches, qui fondent à 47,5-49°,5. Il est extrêmement soluble à la température ordinaire dans l'alcool, l'éther, le benzène, le toluène, le bromure d'éthyle et le chloroforme, très soluble dans la ligroïne et le sulfure de carbone, insoluble dans l'eau. Il est difficile de le faire cristalliser dans ces solvants, sauf dans la ligroïne, où il est relativement peu soluble à — 18°.

L'acide paraît être stable à l'air, ainsi qu'à la lumière diffuse. Il se décompose rapidement à 100°, surtout en présence d'un solvant.

Dosages de l'iode. — I. Subst., 0gr,2182; AgI, 0gr,2619. — Trouvé : I 0/0, 64,88. — II. Subst., 0gr,1984; AgI, 0gr,2362. — Trouvé : I 0/0, 64,35. — Calculé pour $C^8H^{11}O^2I^2$: I 0/0, 64,35.

Dosage acidimétrique. — I. Subst., 0gr,6335. — Trouvé : cc. N/10 $Ba(OH)^2$, 16,16. — Calculé : cc. N/10 $Ba(OH)^2$, 16,08. — II. Subst., 0gr,7270. — Trouvé : cc. N/10 $Ba(OH)^2$, 18,58. — Calculé : cc. N/10 $Ba(OH)^2$, 18,45.

Remarque. — L'acide brut n'a jamais cristallisé spontanément. Les premiers cristaux furent obtenus par cristallisation spontanée d'un échantillon d'acide qui avait été préparé à partir du sel neutre de plomb.

Nous n'avons pas réussi, par des cristallisations fractionnées, à obtenir des cristaux différents de ceux que nous avons décrits.

Il est possible de préparer l'acide à froid. Un mélange de 2 grammes d'acide amylpropiolique et de 3 grammes d'iode a été exposé à la lumière du jour pendant sept semaines; il s'est ainsi transformé en acide diiodé, que l'on a fait cristalliser par amorçage.

Il n'y a pas de différence entre l'acide diiodé préparé à chaud et celui obtenu à froid.

2° Sel de potassium de l'acide α.β-diiodoamylacrylique

C^5H^{11}-CI=CI-CO^2K.

On fait réagir, comme ci-dessus, une molécule (2 gr.) d'acide amylpropiolique sur 2,2 atomes (4 gr.) d'iode. Le produit de la réaction ayant été dissous dans 10-20 cc. d'éther, la solution, après décoloration par l'acide sulfureux étendu, lavage à l'eau et dessiccation sur le chlorure de calcium, est traitée au carbonate de potassium sec (1 gr.). Le diiodo-amylacrylate de potassium cristallise rapidement; on l'essore et on le sépare par l'alcool, à froid, d'un peu de carbonate de potassium resté intact (il y en avait un léger excès). En ajoutant de l'éther sec (ou de l'acétone) à la solution alcoolique du sel, on le précipite immédiatement en petits cristaux blancs. Avant de l'essorer, on refroidit d'abord le mélange à — 18°.

Le rendement en sel presque pur ainsi obtenu est voisin de 65 0/0.

Trois cristallisations du sel brut sont nécessaires pour une purification complète.

Le diiodo-amylacrylate de potassium cristallise en rhomboèdres incolores dans un mélange d'alcool et d'acétone. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool éthylique, l'alcool amylique et l'acétone chaude, peu soluble dans l'acétone froide, insoluble dans l'éther.

Il jaunit sous l'action de la lumière solaire. On ne peut le conserver dans le vide sulfurique.

Les solutions du sel s'altèrent rapidement au-dessus de 50° et lentement à la température ordinaire.

Dosage de l'iode. — I. Subst., 0gr,2204; AgI, 0gr,2382. — Trouvé : I 0/0, 58,42. — II. Subst. 0gr,1864; AgI, 0gr,2018. — Trouvé : I 0/0, 58,58. — Calculé pour $C^8H^{11}O^2I^2K$: I 0/0, 58,75.

Dosage du potassium. — I. Subst., 0gr,5807; K^2SO^4, 0gr,116. — Trouvé : K 0/0, 8,78. — II. Subst., 0gr,4849; K^2SO^4, 0gr,0956. — Trouvé : K 0/0, 8,85. — III. Subst., 1gr,0870; K^2SO^4, 0gr,2131. — Trouvé : K 0/0, 8,80. — Calculé pour $C^8H^{11}O^2I^2K$: K 0/0, 9,05.

La recherche des isomères par la cristallisation fractionnée n'a pas donné de résultats.

L'acide diiodo-amylacrylique qu'on peut retirer du sel de potassium n'est pas différent de celui que l'on prépare directement à partir de l'acide acétylénique.

Quand on fait réagir l'iode sur l'acide amylpropiolique à chaud pendant plus de 20 minutes, on obtient, par neutralisation de l'acide brut, un sel de potassium révélant à l'analyse une teneur beaucoup trop forte en iode. Ainsi un acide préparé avec un chauffage de 3 heures a donné un sel titrant 60,7 0/0 d'iode et 8,6 0/0 de potassium. L'excès d'iode ne peut s'expliquer que par la formation d'un sel renfermant plus de 2 atomes d'iode, qui se serait formé par substitution d'halogène à une certaine proportion d'hydrogène du radical C^5H^{11}.

3° *Sel de plomb de l'acide diiodo-amylacrylique* $(C^5H^{11}-CI=CI-CO^2)^2Pb$.

A la solution de 1 gramme d'acide diiodo-amylacrylique dans 1 à 2 cc. d'alcool (faute d'acide diiodé cristallisé, on peut préparer l'acide à partir du sel de potassium pur, qu'on décompose par l'acide sulfurique dilué), on ajoute, par petites quantités, une solution de 0gr,45 d'acétate de plomb dans 5 à 6 cc. d'alcool (par exemple 0gr,04 dans 0cc,5 environ chaque fois, la petite quantité d'acétate étant dissoute chaque fois dans l'alcool bouillante; on refroidit rapidement la solution et on l'ajoute à la solution de l'acide diiodé avant que l'acétate ne cristallise). Le sel de plomb de l'acide diiodé, qui a cristallisé abondamment pendant qu'on a ajouté l'acétate de plomb, est essoré le lendemain, séché dans le vide et conservé à l'abri de la lumière. Le rendement, calculé par rapport à l'acétate de plomb mis en œuvre, est de 76 0/0 de la théorie.

Ce sont de longues aiguilles blanches, solubles dans l'éther et l'alcool chaud.

Les solutions s'altèrent rapidement, même à la température ordinaire; il se dépose un sel basique impur. Aussi n'est-il pas possible de purifier le sel par cristallisation. Il n'est d'ailleurs pas stable à l'air et à la lumière. Maintenu dans un flacon bien bouché, dans l'obscurité, il semble de même s'altérer lentement.

Dosages de l'iode. — I. Subst., 0gr,2124; AgI, 0gr,1970. — Trouvé : I 0/0, 50,14. — II. Subst., 0gr,2096; AgI, 0gr,1918. — Trouvé : I 0/0, 49,46. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^4I^4Pb$: I 0/0, 51,12.

Dosages du plomb. — I Subst., 0gr,6007; $PbSO^4$, 0gr,1830. — Trouvé : Pb 0/0, 20,81. — II. Subst., 0gr,5888; $PbSO^4$, 0gr,1789. — Trouvé : Pb 0/0, 20,76 — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^4I^4Pb$: Pb 0/0, 20,86.

Pour préparer avec ce sel l'acide diiodé à l'état cristallisé, nous en avons traité une petite quantité (0gr,3) par de l'éther anhydre (5 cc.) saturé d'hydrogène sulfuré; nous avons ensuite fait passer le même gaz dans la liqueur pendant quelques minutes; puis, le sulfure de plomb ayant été séparé par essorage et l'éther évaporé dans le vide, le résidu, constitué par une huile légèrement colorée, a cristallisé spontanément au bout de deux heures dans un vide de 2 mm. (sur le chlorure de calcium).

Nous n'avons jamais observé deux formes cristallines différentes pour le sel neutre de plomb.

Remarque. — Il existe un sel basique de plomb de l'acide diiodo-amylacrylique, qui prend naissance dans l'action d'acétate de plomb sur une solution alcoolique du sel de potassium. Il cristallise en petites aiguilles blanches, qui sont insolubles dans tous les solvants et qui s'altèrent assez rapidement à l'air; mais le rendement est fort médiocre et le sel obtenu n'est pas pur.

(Collège de France, laboratoire de Chimie organique,
4 janvier, 1924) (1).

(1) M. Charles Dufraisse, sous-directeur du laboratoire, a constamment suivi de près ce travail, dont l'exécution a été très difficile. Je lui en exprime tous mes remerciements. Ch. M.

N° 17. — Sur la production d'acétone par action de l'acétate de potassium sur l'anhydride acétique, par **M. Emile LUCE.**

(11.12.1923.)

Ayant observé, en chauffant un mélange d'anhydride acétique, acide acétique et acétate de potassium, la formation d'acétone avec dégagement d'acide carbonique, et d'un gaz non absorbable par la potasse et brûlant avec une flamme bleue; nous avons examiné de plus près cette réaction pour en élucider le mécanisme et en connaître le rendement.

En maintenant à l'ébullition durant 30 heures, par chauffage au bain d'huile à 170-180°, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, relié à des tubes à potasse, un mélange équimoléculaire d'anhydride acétique, acide acétique et acétate de potassium, parfaitement purifiés, il s'est dégagé pour 100 gr. d'acétate, 2gr,082 d'acide carbonique, tandis qu'on a retrouvé 0gr,824 d'acétone. Des mélanges équimoléculaires, d'acétate de potassium + acide acétique, anhydride acétique + acide acétique, n'ont dégagé que de minimes quantités de gaz carbonique (0gr,128 et 0gr,124), avec formation de traces d'acétone. Au contraire, un mélange équimoléculaire, acétate de potassium + anhydride acétique, a dégagé 12gr,32 d'acide carbonique et la production d'acétone a été appréciable. Ces essais montraient donc déjà que l'acide acétique ne jouait aucun rôle dans la réaction et que celle-ci était due, soit à l'anhydride, soit à l'acétate.

Toutefois, en opérant ainsi, le rendement en acétone est très médiocre pour les raisons suivantes : 1° Une partie de l'acétone produite se polymérise avec formation en abondance de produits bruns insolubles; 2° une autre fraction, très importante, est entraînée par le courant gazeux chaud.

On a donc opéré, comme il est décrit plus loin, en chauffant le mélange, anhydride acétique + acétate de potasse, de manière à distiller l'acétone dès sa formation et à la condenser par une réfrigération énergique, en évitant toute distillation durant la première heure de chauffe. Ainsi, les rendements, sans être élevés, sont appréciables puisqu'ils s'élèvent à 24 pour 100 du rendement théorique en acétone.

Il faut remarquer à ce propos que, dans les mêmes conditions d'expérience, l'acétate de potassium ne peut être remplacé par le sel de sodium. W. H. Perkin (1), qui, il est vrai, a déjà signalé la production de cétones par action des anhydrides sur les sels de sodium, n'a pu, en effet, obtenir de l'acétone à partir de l'acétate de soude et anhydride acétique, qu'en chauffant ce mélange à 190-200°, en tube scellé.

La réaction peut s'expliquer par l'un des trois mécanismes suivants :

(1) W. H. Perkin, *Journ. Chem. Soc.*, t. **49**, p. 317-328, 1886.

1° Soit par simple décomposition de l'anhydride acétique :

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\right> O = CO^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

2° Soit par décomposition du sel de potassium et neutralisation de l'anhydride avec régénération de l'acétate :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\,OK \\ CH^3\text{-}COOK \end{matrix} = CO^3K^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\right> O + CO^3K^2 = CO^2 + 2CH^3\text{-}CO^2K$$

3° Soit par condensation entre l'anhydride et le sel, suivie de la décomposition du produit intermédiaire formé :

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\right> O + CH^3\text{-}CO^2K = \left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}O \\ CH^3\text{-}CO\text{-}O \end{matrix}\right> C \left<\begin{matrix} OK \\ CH^3 \end{matrix}\right. \quad (1)$$

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}O \\ CH^3\text{-}CO\text{-}O \end{matrix}\right> C \left<\begin{matrix} OK \\ CH^3 \end{matrix}\right. = CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + CO^2 + CH^3\text{-}CO^2K \quad (2)$$

Cette dernière hypothèse, déjà envisagée par W. Perkin et montrée par les expériences de cet auteur comme la plus plausible, est pleinement confirmée par les faits suivants :

1° La réaction est lente ; durant la première heure d'ébullition du mélange, le dégagement d'anhydride carbonique est sensiblement nul ; si la température s'élève quelque peu pour que la distillation s'effectue, il distille exclusivement de l'anhydride, sans acétone.

2° En chauffant à l'ébullition, au bain d'huile, un mélange de butyrate de potassium et d'anhydride acétique, le distillat renferme exclusivement un mélange de propanone et de méthylpropylcétone (1). Celle-ci a été caractérisée par son point d'ébullition, 99-102°, sa combinaison bisulfitique et sa semi-carbazone, fusible à 105-106° après deux cristallisations. On peut donc conclure à la condensation entre l'anhydride et le sel, suivie d'une décomposition s'effectuant des deux manières suivantes :

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO\text{-}O \\ CH^3\text{-}CO\text{-}O \end{matrix}\right> C \left<\begin{matrix} OK \\ C^3H^7 \end{matrix}\right. \begin{matrix} \nearrow CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + CO^2 + C^3H^7CO^2K \\ \searrow CH^3\text{-}CO\text{-}C^3H^7 + CO^2 + CH^3\text{-}CO^2K \end{matrix}$$

(1) En chauffant le mélange inverse, anhydride butyrique et acétate de soude, sans doute, à température plus élevée, W. H. Perkin a également obtenu la méthylpropylcétone, mélangée d'un peu de butyrone ; mais, il ne mentionne pas la présence de propanone.

Avec l'une des deux premières hypothèses, il se serait formé exclusivement soit de l'acétone, soit de la butyrone C^3H^7-CO-C^3H^7 bouillant à 144°.

En réalité, la réaction est complexe. Après avoir chauffé à l'ébullition le mélange, anhydride acétique + acétate de potassium, on retrouve intégralement, selon les prévisions, l'acétate mis en œuvre; mais la quantité d'anhydride acétique détruite est bien supérieure à celle qui correspondrait au gaz carbonique dégagé. Aussi, à la suite de notre observation primitive, avions-nous pensé qu'il se produisait une réaction secondaire avec dégagement d'oxyde de carbone et formation d'acétate de méthyle :

$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}\boxed{CO} \end{matrix}\right\rangle O = CO + CH^3\text{-}CO^2\text{-}CH^3$$

Il n'en est rien. En opérant sur des produits purs, nous avons bien caractérisé l'oxyde de carbone, après absorption de l'acide carbonique par la potasse, par réduction de l'anhydride iodique après traitement préalable par la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Toutefois, la proportion de ce gaz, déterminée par la quantité d'iode libérée, a été très minime (0gr,029 pour 100 gr. d'acétate de potasse) et était due, sans doute, à des traces de formiate contenues dans le sel (1).

D'après les opérations effectuées avec le mélange butyrate de potassium + anhydride acétique, les deux cétones, propanone et méthylpropylcétone, se forment en proportion sensiblement égale. En tenant compte de ce fait, le rendement en cétones totales est approximativement de 24 pour 100 par rapport au rendement théorique.

Ainsi, la réaction entre les anhydrides et les sels, d'ailleurs déjà étudiée par W. H. Perkin, nous paraît susceptible de servir de méthode de préparation des cétones en employant les sels de potassium et le mode opératoire décrit ci-dessous. Celui-ci peut naturellement être simplifié en supprimant ce qui se rapporte au dosage de l'acide carbonique, on pourrait ainsi obtenir, assez facilement, en évitant les inconvénients des procédés par distillation sèche, soit des méthylcétones, en employant l'anhydride acétique, soit des cétones symétriques ou dissymétriques selon l'anhydride et le sel de potassium employés.

Dans le cas examiné, butyrate de potassium + anhydride acétique, la séparation est, évidemment, difficile à effectuer parfaitement par distillation fractionnée. Il n'en serait plus de même avec des termes plus élevés en atomes de carbone.

(1) Dans nos premières expériences avec chauffage à reflux et condensation insuffisante des produits volatils, nous avons trouvé des chiffres plus forts en oxyde de carbone (0gr,35, 0gr,342) provenant, sans doute, d'une réduction de l'anhydride iodique par l'acétone entraînée par le courant gazeux chaud.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE SUR L'ACÉTATE DE POTASSIUM. — L'appareil distillatoire est constitué par un ballon chauffé au bain d'huile et surmonté d'une colonne Vigreux à distillation fractionnée dans le vide, d'une longueur utile de 10 cm. munie d'un thermomètre et d'un tube plongeant jusqu'au fond du ballon, et, terminé extérieurement par une pointe effilée pour permettre l'entraînement final de l'anhydride carbonique par un courant d'air. Le réfrigérant descendant est relié à un système de deux gros tubes à essais plongeant complètement dans un mélange de glace et de sel. Ceux-ci sont eux-mêmes reliés à un tube à boule contenant de la potasse, suivi d'un tube en U à pastilles de potasse et ponce sulfurique.

Voici, à titre d'exemple, la description d'une de nos expériences effectuée sur un mélange de 50 gr. d'acétate de potassium (1) et 50 cc. d'anhydride acétique :

On chauffe lentement durant la première heure de manière à atteindre la température de 170-175° au bain d'huile, afin d'éviter la distillation de l'anhydride. Au bout de ce temps, cette température étant maintenue, l'acétate est complètement dissous, l'anhydride carbonique se dégage et il passe un liquide volatil, le thermomètre de la colonne montant jusqu'à 110°. Au bout de deux heures, on peut élever, sans inconvénient, la température du bain d'huile jusqu'à 200°; quand le dégagement gazeux a cessé, on fait passer un courant d'air au moyen d'un aspirateur, l'extrémité effilée du tube de la colonne étant brisée.

Le distillat, d'un volume de 11 cc., possède une odeur franche d'acétone et présente les réactions caractéristiques de celle-ci (formation d'iodoforme, réactions de Deuigès, de Legal). Après neutralisation de l'anhydride acétique par le carbonate de potasse, le liquide insoluble, rectifié à la colonne, distille en majeure partie à 56-58°.

Dosage volumétrique de l'acétone. — Celui-ci est effectué par la méthode iodométrique. Pour cela on dilue à 2 litres 1 cc. du distillat; 10 cc. de cette solution ayant consommé $3^{cc},21\ n/_{10}$, on a : acétone $= 0{,}000966 \times 3{,}2 \times 200 \times 11 = 6^{gr},80$, soit $13^{gr},60$ pour 100 gr. d'acétate, c'est-à-dire 24 0/0 du rendement théorique.

Dosage de CO^2. — L'augmentation de poids des tubes absorbeurs étant de $8^{gr},2652$, on a : CO^2 0/0 $= 16^{gr},5304$, soit 38 0/0 du rendement théorique.

Le rendement en acétone par rapport au gaz carbonique dégagé a été dans cette opération de 62 0/0 vis-à-vis de la théorie.

ACTION DU BUTYRATE DE POTASSIUM SUR L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE. — Avec le même appareil que celui décrit ci-dessus, l'opération a été conduite d'une façon identique.

(1) Celui-ci doit être rigoureusement anhydre. Il est utile de chauffer jusqu'à fusion l'acétate de potassium pur du commerce et de ne l'introduire dans l'appareil qu'immédiatement avant d'effectuer l'expérience pour éviter toute trace d'eau.

La température finale du bain d'huile a atteint 260°. En opérant sur un mélange équimoléculaire formé de butyrate de potassium 35 gr.; anhydride acétique 29 gr., le distillat mesurait 11 cc. Après neutralisation de l'anhydride acétique par le carbonate de potasse à saturation, le liquide insoluble a été séparé en 2 fractions par distillation à la colonne : La 1re fraction, 58°-70°, passait surtout à 60-65° et renfermait la propanone, elle pesait 2gr,35. La 2e fraction 95-102°, bouillant en majeure partie à 99-102°, pesait 2gr,50; elle a donné un abondant précipité cristallin par le bisulfite de soude répondant à la formule $C^5H^{10}O,SO^3NaH$ (1) et une semi-carbazone fusible, après deux cristallisations, à 105-106°; elle était donc constituée par la méthylpropylcétone $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CH^3$.

L'acide carbonique dégagé pesait 6gr,3187.

En ramenant à 100 gr. de butyrate ces résultats, d'ailleurs approximatifs (exception faite pour CO^2), on a :

	gr
Cétones	13,85
CO^2	18,05

En admettant, comme nous l'avons déjà dit, la décomposition du sel double intermédiaire, d'une manière sensiblement égale, on devrait obtenir théoriquement :

Propanone	23gr
Méthylpropylcétone	34
Cétones totales	57
CO^2	34gr,92

D'après cela, les rendements obtenus dans notre opération sont en cétones 24 0/0; et en CO^2 51,5 0/0.

Le rendement en cétones par rapport au gaz carbonique dégagé a été dans cette opération de 48 0/0 environ vis-à-vis de la théorie.

N° 18. — Sur la cellulose de la houille; par Ferdinand SCHULZ et Mlle J. HAMACKOVA.

(10.12.1923.)

Jusqu'à présent, l'existence de la cellulose dans les houilles n'a pas été démontrée avec une certitude complète; on a fait emploi, dans l'analyse de la houille, de réactions peu convaincantes: de réactions colorées, de l'examen microscopique, etc. (2).

Il nous manque cependant une preuve démonstrative de la pré-

(1) Pour être exact, la teneur en sodium du dérivé bisulfitique obtenu a été un peu plus forte que la théorie (12,87 au lieu de 12,10) par suite de la présence de légères quantités d'acétone.

(2) POTONIÉ, *Braunkohle*, 1922, t. **21**, p. 365. — DONATH et LISNER, *Brennstoff-Chem.*, 1922, t. **3**, p. 231. — MARCUSSON et WISBUR, *Zeit. f. angew. Ch.*, 1923, t. **36**, p. 43. — W. SCHNEIDER, *Ges. Abhandl. zur Kennt. der Kohle*, 1920, t. **5**, p. 527.

sence de la cellulose même dans les variétés de houilles les plus récentes; c'est ce qui a conduit certains auteurs (1), dans ces derniers temps, à nier absolument que la cellulose entre dans la composition de la houille.

Pour résoudre cette question, nous avons soumis à l'étude des lignites fort récents, à savoir, des lignites tertiaires de Bohême et de Moravie qui, évidemment, n'ont pas subi encore de changements chimiques trop profonds, et nous nous sommes adressés aux méthodes analytiques et préparatoires, préconisées pour l'examen du bois (2).

De cette manière, nous avons pu séparer la cellulose de la houille, en faire l'analyse élémentaire, effectuer l'hydrolyse en un hexose (démontré par sa phénylosazone), et même la transformer en octoacétate de cellobiose.

La quantité de cellulose brute, contenant des pentosanes, etc., ne dépassait pas 12 0/0 de la matière pure des lignites analysés (déduction faite de l'eau et des cendres). On n'a pu constater la cellulose que dans des lignites ayant tout à fait l'aspect du bois; l'analyse chimique prouve, toutefois, qu'on a affaire à de vrais lignites xyloïdes, dont la composition diffère notablement de celle du bois frais ou altéré (voir le tableau ci-dessous). Il n'y a pas non plus de différences remarquables dans la composition chimique des lignites à teneur élevée en cellulose et de ceux qui n'en contiennent que des traces (voir lignites n° 2 et n° 4 du tableau ci-dessous).

On voit que dans certains cas la cellulose du bois est restée inaltérée par la houillification jusqu'à l'âge géologique tertiaire, mais il semble, d'après nos analyses, que ce sont là des cas exceptionnels dont on ne peut tirer aucune conclusion pour l'ensemble des houilles.

Caractères des lignites examinés.

Nous avons examiné d'abord :

1° Le lignite de Mydlovary (Bohême méridionale); formation médiomiocène;

2° Le lignite de Dubnany (Moravie méridionale); formation pliocène (pontien);

3° Le lignite de Dubnany (un autre échantillon);

4° Le lignite de Karlovy Vary (ouest de la Bohême); formation miocène; ce lignite forme des veines peu puissantes dans un petit gisement de houille à cire.

Tous les échantillons avaient un aspect voisin du bois fossile, avec des fibres, de l'écorce, des racines; au moment de leur extraction les lignites renfermaient de 45 à 55 0/0 d'eau; desséchés à l'air, ils sont de couleur brun clair.

L'analyse, effectuée d'après les méthodes signalées par A. W. Schorger (l. c.), a donné les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessous (déduction faite des cendres et de l'eau).

(1) FR. FISCHER, *Ges. Abhandl*, 1923, t. 6, p. 540.
(2) A. W. SCHORGER, *Journ. Ind. and. Engin. Chemistry*, 1917, t. 9, p. 556.

	Désignation	Composition centésimale					Extrait				Méthoxyle	Acide acétique obtenu par l'hydrolyse	Pentosanes et méthylpentosanes	Lignine (par HCl)	Cellulose
		C	H	O	S	N	benzénique	alcoolique	aqueux	par la lessive de soude à 100	CH^3O				
1	Lignite de Mydlovary	59.3	5.6	32.5	2.37	0.21	11.8 %	7.1 %	0.55 %	4.1 %	6.87 %	0.12 %	0.44 %	77.4 %	11.4 %
2	Lignite de Dubnany A	65.1	5.0	28.9	0.74	0.30	3.7	3.5	0.62	5.3	9.23	0.15	1.50	92.6	7.8
3	Lignite de Dubnany B	64.7	4.9	27.9	2.28	0.21	2.7	2.7	0.46	4.0	8.87	0.13	—	88.4	6.0
4	Lignite de Karlovy Vary	66.3	5.5	26.5	1.57	0.14	1.2	3.6	1.90	7.3	9.38	0.17	0.0	96.0	0.2

Séparation de la cellulose.

Le lignite a été épuisé successivement par le benzène, l'alcool, l'eau, la lessive de soude à 1 0/0 NaOH, puis desséché à 105° C; 5 gr. de la substance sèche ont été soumis à l'action alternative du chlore et d'une solution de sulfite de sodium à 2 0/0 en suivant les indications de M. Schorger. Après avoir répété 6 ou 8 fois cette opération, le résidu blanc ou gris clair, présentant par ci et par là de petites particules noires de substance échappée à la décomposition, a été desséché dans le dessiccateur. De la quantité trouvée, on en a déduit les cendres et l'eau hygrométrique.

De cette manière, nous avons pu obtenir par exemple : de 30 gr. de lignite de Mydlovary épuisé aux solvants et desséché à 105° C : 3gr,666 de cellulose renfermant 3,24 0/0 de cendres et 9,44 0/0 d'eau hygrom. ; ce qui correspond à un rendement moyen de 10,7 0/0 de cellulose brute (déduction faite pour les cendres et l'eau) pour 100 p. de houille épuisée et desséchée à 105° C.

Dans un autre essai, 40 gr. de lignite de Dubnany ont donné 6gr,12 de cellulose brute (cendres 8,1 0/0, eau 7 0/0, rendement 13,0 0/0) ; 46 gr. de lignite de Dubnany B ont donné 5gr,65 de cellulose (cendres 3,6 0/0, eau 8,1 0/0, rendement 10,8 0/0).

Le lignite de Karlovy Vary n'a fourni que des traces de cellulose.

Le dosage quantitatif de la cellulose a été effectué de la même manière avec 10 gr. de lignite, mais en pesant la substance desséchée avant et après chaque extraction, ce qui permettait de calculer la teneur en cellulose pure (déduction faite pour cendres et l'eau hygrom.) pour la matière pure du lignite analysé. Les résultats de ces analyses sont inscrits dans le tableau ci-dessus.

Propriétés de la cellulose.

La cellulose brute, séparée des lignites, a l'aspect d'une masse fibreuse, blanche ou grise, dans laquelle se trouve parfois disséminée une petite proportion de grains foncés ; au microscope on observe des fibres à structure très bien conservée. Elle se dissout dans le réactif de Schweitzer laissant un petit résidu de houille inaltérée.

Analyse élémentaire de la cellulose de lignite de Mydlovary ; a donné pour C : 41,90 0/0, 41,73 0/0 ; H 5,52 0/0, 5,26 0/0 ; eau hygrom. 9,44 0/0, cendres 3,24 0/0 ; d'où, déduction faite pour les cendres et l'eau : C : 48,0 0/0, 47,8 0/0 ; H : 6,3 0/0, 6 0/0 ; calculé pour $C^6H^{10}O^5$: C 44,4 0/0, H 6,2. On voit que notre cellulose est loin d'être pure.

Dosage de pentosanes : cellulose de Mydlovary : 1,1 0/0, cellulose de Dubnany A : 1,8 0/0.

L'hydrolyse de la cellulose a été effectuée d'après MM. Wohl et Krull (1) par le gaz chlorhydrique, puis la solution des produits ramenée à 100 cc. et enfin analysée.

1. — 1 gr. de la cellulose de Mydlovary (= 0gr,873 déduct. faite pour cendres et eau) ; le dosage de sucre d'après Allihn a donné

(1) Wohl et Krull, *Cellulosechemie*, 1921, t. **2**, p. 1.

dans 25 cc. 0gr,3324 Cu; le pouvoir rotatoire de la solution en degrés sacharim. était + 2°,5; d'où $[\alpha]_D$ = + 61°,5; le rendement en sucre (exprimé en glucose) : 80,0 0/0.

II. — 1 gr. de la cellulose de Mydlovary (0gr,873); dosage d'après Allihn : 0gr,3112 Cu, rendement en sucre 74,6 0/0, la préparation de la phénylosazone a donné 0gr,3 de substance fondant à 208° C.

III. — 1 gr. de la cellulose de Dubnany A (0gr,85); le dosage d'après Allihn : 0gr,3429 Cu, rendement en sucre 84,9 0/0, rendement en phénylosazone 0gr,36 fondant à 205° C.

Analyse de la phénylosazone : Subst. 0gr,200; volume d'azote : 26c,6 T 13° C, P 740, soit N 0/0 15.3; calculé pour $C^{18}H^{22}N^4O^4$: N 0/0 15.6.

Octoacétate de cellobiose : En suivant les indications de MM. Maquenne et Goodwin (1), un peu modifiées il est vrai, nous avons introduit 3 gr. de la cellulose de Mydlovary, desséchée à 105° C, dans un mélange de 13 gr. d'anhydride acétique et 3 gr. d'acide sulfurique conc. en refroidissant le liquide au début de la réaction sous un courant d'eau; après 12 heures on a porté la solution rapidement à 105° C, et on l'a versée sans retard dans 200 cc. d'eau refroidie par de la glace. Après avoir ajouté un peu de terre d'infusoire on a essoré et lavé le précipité, puis on l'a desséché sur une assiette poreuse au-dessus de l'acide sulfurique. La masse sèche a éte épuisée ensuite par de l'alcool bouillant, et la solution alcoolique a été abandonnée à la cristallisation. Le produit fondait d'abord à 196° C., après plusieurs cristallisations nous sommes parvenus à 226° C. Nous n'avons pas pu en recueillir une quantité suffisante pour faire l'analyse élémentaire.

Essais avec d'autres lignites.

Nous avons en vain recherché la cellulose dans la houille brune ordinaire de Bohême, dans le fusain, qu'on rencontre dans les bassins lignitifères, et dans d'autres lignites xyloïdes; par exemple dans le menu, accompagnant les gros morceaux de lignite dans le bassin de Mydlovary. Ce menu, malgré qu'il se compose de petits fragments de lignite xyloïde mêlés à la terre-houille, ne contient aucune trace de cellulose. De même le lignite de Kyjov, provenant d'un bassin voisin de Dubnany, et ayant le même âge géologique.

(Ecole Polytechnique tchèque de Prague.)

N° 19. — Sur la décomposition des éthers allophaniques par la chaleur; par J. GRANDIÈRE.

(19.12.1923.)

L'étude des éthers allophaniques, dont l'histoire remonte à Liebig et Wöhler (2), a reçu ces dernières années, avec M. le Professeur

(1) MAQUENNE et GOODWIN, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 854.
(2) *Liebig's Annalen*, 1846, t. **58**, p. 260; 1846, t. **59**, p. 291.

Béhal (1), le développement que justifie l'utilisation de ces composés pour l'isolement et la caractérisation des corps à fonction alcoolique.

Parmi les dérivés employés à la diagnose de cette fonction, ils occupent une place privilégiée en raison de la régularité avec laquelle ils se forment : Cette méthode est, en effet, la seule qui présente un tel caractère de généralité, car elle s'étend aux alcools tertiaires, pour l'identification desquels les combinaisons cristallisées faisaient défaut.

Les éthers allophaniques ont été préparés le plus souvent par l'action de l'acide cyanique gazeux sur les alcools, mais certains ont pu être reproduits à partir des alcools, d'une part, et de l'urée ou du chlorure de carbamyle de l'autre. L'obtention fréquente, dans ces réactions, de l'uréthane, à côté de l'allophanate correspondant, permit à Hoffman (2) d'étayer une théorie de la formation des allophanates : Une uréthane prendrait d'abord naissance, et par action ultérieure de l'acide cyanique conduirait à l'allophanate. Cette hypothèse, vérifiée avec l'uréthane éthylique, n'a pas reçu d'autre confirmation, et on doit admettre qu'uréthane et allophanate sont tous deux des produits de formation primaire. Des essais personnels pratiqués sur les uréthanes pures des alcools butylique et hexylique primaires, benzylique et du méthylcyclohexanol m'ont montré que l'acide cyanique était incapable de transformer ces uréthanes en allophanates.

La nature de l'acide allophanique a été recherchée par Liebig, qui prépara son sel de baryum et lui fit subir diverses décompositions : Par la chaleur seule, ce sel se transforma en cyanate de baryum, gaz carbonique et ammoniaque; au moyen de l'eau bouillante il fut hydrolysé en urée, gaz carbonique et carbonate de baryum; et enfin, en essayant de déplacer l'acide allophanique par un acide minéral, Liebig obtint de l'urée et du gaz carbonique. Ces divers modes de décomposition firent attribuer à l'acide la formule :

$$O{=}C\begin{cases}NH^2\\NH\text{-}COOH\end{cases} \rightarrow O{=}C\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases} + CO^2$$

L'action de la chaleur sur les éthers allophaniques n'a pas retenu fréquemment les auteurs qui ont étudié ces corps, ou bien elle n'a été observée qu'accessoirement à propos de la détermination des points de fusion; aussi les renseignements fournis à ce sujet manquent-ils souvent de précision.

C'est à Liebig qu'on doit la description la plus nette : en chauffant l'allophanate d'éthyle, il obtint un résidu d'acide cyanurique et un distillat constitué par l'alcool, souillé d'un peu d'allophanate. Il nota que cette décomposition était presque quantitative.

On trouve signalés quelques exemples de décompositions du même genre. D'autres allophanates, étudiés par Traube (3), fourni-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1919, t. 25, p. 473.
(2) *D. ch. G.*, 1871, t. 4, p. 265.
(3) *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 1572.

raient de l'acide cyanique gazeux et de l'alcool; et un troisième groupe, ne renfermant que deux polyalcools, le glycol et la glycérine, donnerait du gaz carbonique, de l'ammoniaque et un produit indéterminé d'altération de l'alcool.

Les modes de décomposition précédents méritaient d'être examinés de plus près et sur des exemples plus nombreux, pour vérifier si ces trois possibilités s'appliqnaient à des classes bien déterminées d'allophanates et pour voir dans quelle mesure la manière d'être de ces corps vis-à-vis de la chaleur permettrait de les différencier les uns des autres.

Préparation. — Tous les allophanates que j'ai étudiés ont été préparés en suivant le mode opératoire indiqué par M. Béhal : on fait passer dans l'alcool un courant lent d'acide cyanique gazeux provenant de la dépolymérisation de l'acide cyanurique par la chaleur.

Un tube de verre contenant l'acide cyanurique est chauffé au rouge sombre sur une grille à analyses, en présence d'un courant très lent de gaz carbonique. L'acide cyanique se combine à l'alcool avec dégagement de chaleur et laisse en général une masse solide à la fin de l'opération. On traite cette masse après refroidissement par de l'éther, qui élimine l'alcool n'ayant pas réagi et l'uréthane qui a pu se former. Le résidu insoluble, essoré et séché, est dissous dans 5 à 10 parties d'alcool absolu bouillant, d'où l'allophanate cristallise par refroidissement, sous forme de fins cristaux incolores et sans odeur.

Les allophanates cédant tout leur azote à l'état d'ammoniaque par la méthode de Kjeldahl, leur analyse a été effectuée de cette façon.

J'ai préparé les allophanates nouveaux suivants :

	Point de fusion (corrigé)	Solubilité pour 100 cc. à 18°	
		Alcool	Éther
Éther allophanique d'hexanol$_3$	185,5	1,195	0,625
— d'heptanol$_3$	187	0,578	0,315
— de méthyl$_3$ pentanol$_3$	152	0,890	0,350
— d'éthyl$_3$-pentanol$_3$	156	1,125	1,005
— de méthyl$_3$-hexanol$_3$	148	1,285	1,255
— de méthyl$_3$-heptanol$_3$	139	2,215	2,210
— de pentène$_1$-ol$_3$	155	1,660	0,565
— d'orthométhylcyclohexanol	177	0,735	0,960
— d'alcool lurylique	167,5	0,210	0,060
— d'orthochlorophénol	179	0,195	0,130
— de chlorhydrine du glycol	182,5	0,270	0,137

Décomposition par la chaleur. — Le but de cette étude était de provoquer la décomposition des allophanates à aussi basse température que possible, pour éviter les réactions secondaires qu'un chauffage prolongé pouvait faire subir aux produits obtenus, et d'évaluer le plus exactement les proportions de ces derniers.

I. — La plupart des allophanates se décomposent en alcool et acide cyanurique, accompagné d'un peu d'acide cyanique, qui réagit de nouveau sur l'alcool pour donner l'uréthane et l'allophanate correspondants.

La décomposition est plus régulière et se fait avec un meilleur rendement, lorsqu'on emploie de petites quantités d'allophanate. Pratiquement, j'ai le plus souvent utilisé un poids d'allophanate tel que sa décomposition totale en alcool et acide cyanurique eût fourni 10 gr. d'alcool.

Mode opératoire. — L'allophanate est introduit dans un ballon de 50 cc. à tubulure latérale, suivi d'un réfrigérant aboutissant à une fiole à essorer. On peut relier celle-ci à une trompe à eau lorsqu'il est nécessaire d'opérer sous pression réduite pour amener la distillation de l'alcool.

On chauffe au bain d'huile et la décomposition commence en moyenne 20 à 30° au-dessus du point de fusion de l'allophanate. L'acide cyanurique se dépose, l'acide cyanique se dégage, l'alcool distille et se trouble d'un dépôt d'uréthane et d'allophanate.

Chacune des parties de l'appareil ayant été tarée au préalable, le poids du résidu du ballon après l'opération représente l'acide cyanurique brut, et l'augmeutation de poids du tube intérieur du réfrigérant et de la fiole à essorer est fournie par l'alcool impur. La somme de ces quantités, retranchée du poids d'allophanate mis en œuvre donne les pertes en produits volatils : elles dépassent rarement 2 0/0 de l'allophanate employé.

Pour établir le rendement de la réaction, il reste à déterminer la quantité d'acide cyanurique et d'alcool purs obtenus.

L'acide cyanurique brut, détaché du ballon, est pulvérisé. Sur une portion, dissoute dans l'eau bouillante, on procède à un simple titrage acidimétrique au moyen de soude normale, en présence de phénolphtaléine. (Des essais pratiqués sur de l'acide cyanurique pur ont montré que l'approximation de ce dosage est de 1 0/0.)

Du titrage de l'acide brut, dont le poids total est connu, on déduit la quantité d'acide pur, et par snite le rendement de la réaction.

Pour évaluer la quantité d'alcool pur, il est nécessaire d'isoler l'uréthane et l'allophanate que contient l'alcool brut. Celui-ci dégage une forte odeur cyanique qui disparaît en 24 heures. On décante alors cet alcool sur un petit disque perforé et on essore la partie solide en recueillant directement le liquide dans un ballon à distiller; puis on lave le solide avec un peu d'éther qui ne dissout que l'uréthane.

La rectification de l'alcool est réalisée à la pression ordinaire quand elle peut se faire à une température inférieure à celle de décomposition de l'allophanate, sinon on a recours à une distillation dans le vide. La presque totalité de l'alcool passe au point

Allophanates	Température et durée de la décomposition		Rendement par rapport à la théorie	
			Alcool	Acide cyanurique
Série acyclique				
Alcools primaires saturés :	Degrés	Heures	Pour 100	Pour 100
Méthanol..................	210–220	3	92.1	94.3
Éthanol..................	200–210	3	94.65	93.1
Propanol$_1$..................	195–205	3	91.15	94.0
Butanol$_1$..................	185–190	3	90.4	93.1
Méthyl$_2$-butanol$_4$..................	190	3	94.5	93.3
Heptanol$_1$..................	195	4	92.85	91.1
Alcools secondaires saturés :				
Propanol$_2$..................	190–200	2	91.9	89.6
Bntanol$_2$..................	180–190	2 1/2	94.15	95.0
Pentanol$_3$..................	200–210	3	89.9	95.0
Hexanol$_3$..................	215–220	4	87.2	90.5
Heptanol$_3$..................	200–210	3	86.25	89.9
Alcools non saturés :				
Alcool allylique..................	180	1	96.5	93.6
Pentène$_1$-ol$_3$..................	180–190	2	91.6	91.4
Alcools à fonction halogénée ou éther-sel :				
Chlorhydrine du glycol....	210–220	4	82.2	85.5
Lactate d'éthyle..................	210	1 1/2	84.3	88.2
Série cyclique				
Alcool benzylique..................	200–210	3	81.6	80.8
Alcool phényléthylique..................	210–220	3	77.1	73.5
Cyclohexanol..................	210	5	89.9	91.6
Orthométhylcyclohexanol..................	210	3 1/2	91.8	90.1
Menthol..................	220–230	3	80.7	86.2
Phénols :				
Orthochlorophénol..................	210	1/2	96.8	98.4
Métacrésol..................	215	1/2	98.5	96.8

d'ébullition attendu; avec les dernières portions, la température s'élève et l'uréthane serait entraînée. On interrompt la distillation auparavant, et le résidu, qui se prend en masse à la température ordinaire, est traité par 10 à 15 cc. d'alcool absolu bouillant. A froid, l'allophanate cristallise, on l'essore sur le disque qui en contient déjà, on le lave avec quelques cc. d'alcool et, après dessiccation, on le pèse.

La solution alcoolique renferme l'uréthane et un peu d'alcool de décomposition. En général, ce dernier peut être évaporé à l'étuve à température convenable et abandonne un résidu d'uréthane qu'on pèse. Dans certains cas, particulièrement pour les alcools cycliques dont le point d'ébullition est élevé, leurs uréthanes étant insolubles dans l'eau froide et solubles dans 50 à 100 parties d'eau bouillante, je les ai fait cristalliser de cette façon.

Les uréthanes et les allophanates sont caractérisés par leurs points de fusion, les alcools par leurs constantes physiques qui concordent avec celles des alcools utilisés à la préparation des allophanates.

Les quantités d'uréthanes et d'allophanates ainsi isolées représentent respectivement de 1 à 4 0/0 et de 1 à 9 0/0 du poids d'allophanate mis en œuvre.

La différence de la somme uréthane-allophanate avec le poids de l'alcool brut de décomposition donne le poids d'alcool pur, d'où on tire le rendement de la réaction. (Voir le tableau p. 191.)

II. — Les allophanates qui ne rentrent pas dans le groupe précédent subissent une autre décomposition : Ils conduisent à un carbure éthylénique et vraisemblablement à l'acide allophanique :

$$O{=}C\begin{cases}NH^2\\NH{-}CO{-}O{-}C^nH^{2n+1}\end{cases} \rightarrow O{=}C\begin{cases}NH^2\\NH{-}COOH\end{cases} + C^nH^{2n}$$

L'acide instable se décompose, aussitôt formé, en gaz carbonique et urée ; celle-ci, sous l'action de la chaleur, perd de l'ammoniaque.

Tous les allophanates d'alcools tertiaires se comportent ainsi. La faible stabilité de cette classe d'allophanates se manifeste par la rapidité de leur décomposition, qui a lieu en général quelques degrés au dessus de leur point de fusion. L'urée qui prend naissance dans cette réaction échappe ainsi à une destruction trop avancée, qu'on ne peut pourtant éviter entièrement.

Même avec ces allophanates d'alcools tertiaires, la décomposition s'effectue en partie, comme pour les primaires et secondaires, avec production d'alcool et d'acide cyanurique. Le premier distille avec le carbure sur le poids duquel on ne peut pas se baser pour déterminer le rendement de la réaction, et l'acide cyanurique en présence d'urée ou de biuret donne des combinaisons insolubles.

La production de gaz carbonique oblige à modifier le dispositif utilisé pour ces décompositions. Une bonne réfrigération s'impose pour condenser les carbures dont les premiers termes sont très volatils. Ils sont recueillis dans un tube en U entouré de glace. Le gaz carbonique est ensuite absorbé par une solution de potasse dans

un tube à boules, après avoir traversé un tube à ponce sulfurique qui retient l'ammoniaque dégagée.

Après la décomposition, le résidu est repris par de l'eau froide qui dissout l'urée et laisse un corps insoluble, infusible, donnant par la méthode de Kjeldahl un pourcentage d'azote de 36 à 37 suivant les expériences, chiffres correspondant à ceux du cyanurate de biuret (36.2) et du cyanurate d'urée (37.03).

La solution d'urée est amenée à un volume connu et, sur une portion, on procède au dosage au moyen de l'hypobromite de soude, en comparaison avec une solution titrée d'urée.

Etant donnée la destruction partielle de l'urée par la chaleur, le rendement de la réaction en urée se trouve abaissé et ne correspond plus au rendement en gaz carbonique. Du reste celui-ci se trouve diminué dans une certaine mesure, par suite de la combinaison de ce gaz avec le gaz ammoniac issu de l'urée. Il se forme du carbamate d'ammoniaque se déposant dans les premières parties de l'appareil. (Voir les tableaux p. 194 et 195.)

Enfin on peut rattacher à ce groupe quelques allophanates d'alcools terpéniques : géraniol, rhodinol, citronellol dont la décomposition est plus complexe par suite de la durée du chauffage (4 à 6 heures vers 180-200°). On retrouve parmi les produits de décomposition : gaz carbonique, ammoniaque, acide cyanurique, alcool, carbure et la plus grande partie de l'allophanate est transformée en un liquide brun, visqueux, d'où on peut tirer par saponification un peu de l'alcool correspondant.

Seul, l'allophanate de géranyle a fourni un carbure en quantité suffisante pour que son étude ait pu être entreprise :

P. Eb. = 172-174° $D_4^{17} = 0,8064$ $n_D^{17} = 1,4754$

P. Eb_{12} = 63-65°

Réfraction moléculaire......	Calculée	46.94
	Trouvée	47.51

La déshydratation directe du géraniol au moyen du bisulfate de potasse par la méthode de Semmler m'a conduit au même carbure (l'anhydrogéraniol de Semmler (1), dont la constitution est inconnue).

Des recherches sur le carbure provenant de l'allophanate : hydratation par la méthode de Bertram, hydrogénation par le sodium et l'alcool, oxydation permanganique, ne m'ont pas permis d'en établir la constitution.

Les allophanates des alcools furylique et cinnamique se décomposent par la chaleur avec dégagement de gaz carbonique et d'ammoniaque. Je n'ai pu isoler aucun produit défini du résidu résineux de ces décompositions.

Si l'on excepte ces quelques exemples de décompositions peu nettes, on remarque que l'action de la chaleur sur les allophanates conduit, suivant la classe de l'alcool, à des produits bien distincts. On possède ainsi un nouveau procédé de diagnose des alcools

(1) *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 682.

Allophanates	Température et durée de la décomposition		Rendement		Constantes du carbure obtenu	Constantes des carbures correspondants déjà connus
	Degrés	Minutes	CO^2 Pour 100	Urée Pour 100		
Méthyl$_2$-butanol$_2$	160	40	85	70	E = 35–38 D_4^{15} = 0,6701 n_D^{15} = 1,3855 R. M. { Calculée .. 24.71 R. M. { Trouvée .. 24.40	*Méthyl$_2$-butène$_2$* E = 35–38 D^{13} = 0,6678 n_D^{13} = 1,388
Méthyl$_3$-pentanol$_3$	155	30	88	72	E = 69–72 D_4^{15} = 0,7006 n_D^{15} = 1,4014 R. M. { Calculée .. 29.31 R. M. { Trouvée .. 29.16	*Méthyl$_3$-pentène$_2$* E = 69,5–71 D^{19} = 0,698
Éthyl$_3$-pentanol$_3$	175	30	90	82.2	E = 95–97 D_4^{15} = 0,7275 n_D^{15} = 1,4153 R. M. { Calculée .. 33.91 R. M. { Trouvée .. 33.76	*Éthyl$_3$-pentène$_2$* E = 97–98 D_4^{15} = 0,7254

Allophanates	Température et durée de la décomposition		Rendement		Constantes du carbure obtenu	Constantes des carbures correspondants déjà connus
			CO²	Urée		
	Degrés	Minutes	Pour 100	Pour 100		
Méthyl$_3$-hexanol$_3$	155	30	84.8	71	E = 95-98 D_4^{15} = 0,7250 n_D^{15} = 1,4115 R. M. { Calculée .. 33.91 R. M. { Trouvée .. 33.60	*Méthyl$_3$-hexène$_3$* E = 97,4 D_4^{20} = 0,7183 n_D^{20} = 1,4113
Méthyl$_3$-heptanol$_3$	155	60	76.1	59	E = 120-124 D_4^{15} = 0,7387 n_D^{15} = 1,4233 R. M. { Calculée .. 38.51 R. M. { Trouvée .. 38.65	
Menthol tertiaire .... (Hydroterpinéol)	195	15	95.8	91.2	E = 173-175 D_4^{15} = 0,8298 n_D^{15} = 1,4640 R. M. { Calculée .. 45.64 R. M. { Trouvée .. 45.89	*$\Delta_{4(8)}$-Menthène* E = 173 D^{13} = 0,881 n_D = 1,4647

tertiaires : tandis que les allophanates d'alcools primaires et secondaires régénèrent simplement l'alcool de départ, les tertiaires donnent naissance principalement à un carbure éthylénique. On pourra donc, même en présence d'un mélange d'allophanates, mettre en évidence la nature tertiaire d'un des constituants, si parmi les produits de décomposition se trouve un carbure.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie.)

N° 20. — Sur l'acide α.α.β-triphénylpropionique et quelques-uns de ses dérivés; par Mlle Pauline RAMART.

(14.1.1924.)

Au cours d'une étude que nous poursuivons sur certaines transpositions moléculaires, il nous a été nécessaire de préparer en quantités notables, l'acide α.α.β-triphénylpropionique. Dans la littérature chimique, nous n'avons trouvé que les renseignements suivants concernant ce composé :

1° Neure (1), en faisant agir un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique sur l'α.α.β-triphénylpropionitrile, en tube scellé, à la température de 220°, isola, avec beaucoup de difficulté, un acide fondant à 162°. Les rendements en ce composé furent si faibles qu'il ne put en faire une analyse élémentaire. Il en prépara un sel d'argent dont il dosa le métal. Il assigna néanmoins à son produit, la formule de l'acide :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \searrow \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \nearrow\end{matrix} C\text{-}CO^2H$$

2° Plus tard, Bistrzycki et Mauron (2), dans l'espoir d'obtenir ce même composé, condensèrent le benzène sur l'acide phénylpyruvique en présence d'acide sulfurique concentré. Ils répétèrent à plusieurs reprises cette opération, mais, une fois seulement, ils purent isoler, en très petite quantité, un acide fondant à 162°; ils n'en firent pas l'analyse et le regardèrent comme identique à l'acide de Neure.

En présence de résultats aussi douteux, nous cherchâmes une méthode qui nous permit d'avoir cet acide dans de meilleures conditions. Nous avons alors pensé à faire agir le chlorure de benzyle sur l'éther diphénylacétique sodé au moyen de l'amidure de sodium. En saponifiant l'éther ainsi obtenu, nous devions avoir l'acide cherché :

$$(C^6H^5)^2{=}CNa\text{-}CO^2R + C^6H^5CH^2Cl \longrightarrow \underset{(I)}{\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \searrow \\ C^6H^5CH^2 \nearrow\end{matrix} C\text{-}CO^2R}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}(C^6H^5)^2 \searrow \\ C^6H^5CH^2 \nearrow\end{matrix} C\text{-}CO^2H$$

(1) NEURE, *Ann. Chem.*, 1889, t. 250, p. 147.
(2) BISTRZYCKI et MAURON, *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 2888.

A notre connaissance, aucun éther sel traité par l'amidure de sodium n'avait encore donné de dérivé sodé. Après plusieurs essais infructueux, nous avons réussi à préparer l'éther (I) avec d'excellents rendements. Saponifié à l'ébullition avec de la potasse alcoolique, cet éther fournit, après sursaturation de la solution alcaline, quantitativement, l'acide à un très grand degré de pureté.

Or, ce composé, auquel l'analyse assigne la formule brute $C^{21}H^{18}O^2$ au lieu de fondre à 162°, comme l'indiquent les auteurs déjà cités, fond à 132-133°. Nous avons vérifié, que, quel que soit le solvant au sein duquel il cristallise, son point de fusion ne varie pas. Si l'on précipite son sel de soude ou son sel d'ammoniaque en solution aqueuse par un acide, le point de fusion de notre acide est encore 132-133°. Si on le distille, sous pression réduite, il se décompose à peine, et le point de fusion du produit distillé est encore 132-133°.

Nous avons établi, sans contestation possible, la formule de cet acide fondant à 132-133°, de la façon suivante :

1° En préparant l'α.α.β-triphénylpropionitrile par l'action du chlorure de benzyle sur le diphénylacétonitrile sodé au moyen de l'amidure de sodium. Ce nitrile possède le point de fusion 126°. Neure (1), qui avait déjà obtenu ce composé par condensation du chlorure de benzyle sur le diphénylacétonitrile en présence d'alcoolate de sodium, lui assigne également 126° comme point de fusion :

$$(C^6H^5)^2CNaCN + C^6H^5CH^2Cl \longrightarrow \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown \\ C^6H^5CH^2\diagup\end{matrix} C\text{-}CN$$

2° En transformant notre acide fondant à 132° en chlorure acide, puis en amide. Cette dernière, traitée par P^2O^5, est transformée en nitrile par perte de H^2O. Nous avons comparé les nitriles obtenus par ces deux méthodes et nous avons constaté qu'ils sont identiques. Leur point de fusion à tous deux, est de 126°; le point de fusion de leur mélange est également 126°.

L'analyse de notre acide, sa méthode de synthèse, l'identité des deux nitriles, ne laissent aucun doute sur sa constitution qui est bien celle de l'acide α.α.β-triphénylpropionique ou acide benzyldiphénylacétique.

Nous devons ajouter que nous avons traité 3 grammes du benzyl diphénylacétonitrile par un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, et nous avons chauffé ce mélange en tube scellé à 220° comme l'indique Neure (2), mais la quantité de produit soluble dans le carbonate de soude a été si faible que nous n'avons pu en prendre un point de fusion.

En résumé, nous avons montré :

1° Qu'on réussit à soder au moyen de l'amidure, un éther sel, en l'espèce le diphénylacétate de benzyle, et que le dérivé métallique ainsi obtenu, traité par du chlorure de benzyle, fournit du diphénylbenzylacétate de benzyle ou α.α.β-triphénylpropionate de benzyle;

(1) Neure, *Ann. Chem.*, 1889, t. 250, p. 143.
(2) *Loc. cit.*

2° Que l'acide obtenu par saponification de cet éther à 132-133° et non à 162° comme l'indiquent Neure d'une part, et Bistrzycki et Mauron d'antre part :

3° Que le nitrile préparé à partir de notre acide est identique comme point de fusion (126°) à celui obtenu par Neure et aussi par nous-mêmes, au départ du diphénylacétonitrile.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diphénylacétate de benzyle $(C^6H^5)^2CH.CO^2CH^2C^6H^5$.

L'acide diphénylacétique a été préparé par la méthode de M. Pointet (1). Nous avons fait agir le chlorure de l'acide diphénylacétique sur l'alcool benzylique de la façon suivante : une molécule d'acide diphénylacétique est additionnée de 1 mol. 1/2 de chlorure de thionyle, puis, le mélange est chauffé pendant environ 3 h. au B.-M. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on chasse l'excès de $SOCl^2$ sous pression réduite. Puis on fait tomber ce chlorure acide goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome sur un excès d'alcool benzylique, la réaction s'amorce et HCl se dégage. On achève l'éthérification en chauffant le tout 1 h. au B.-M.

On laisse refroidir, on reprend par de l'eau, on agite avec de l'éther, la solution éthérée est lavée au carbonate de sodium pour éliminer l'acide libre, on la sèche, on chasse l'éther, et le résidu est distillé sous pression réduite. Le produit cherché passe à 205-207°/2 mm., il se prend en masse par refroidissement ; purifié par cristallisation dans de l'alcool, il forme de fines aiguilles fondant à 35°, très solubles dans l'éther, le benzène, moins solubles dans l'alcool.

Analyse. — Subst., 0gr,1859 ; CO^2, 0gr,5669 ; H^2O, 0gr,1012. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^2$: C 0/0, 83.5 ; H 0/0, 5.9. — Trouvé : C 0/0, 83.2 ; H 0/0, 6.0.

α.α.β-*Triphénylpropionate de benzyle* $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C^6H^5)^2}{C^6H^5CH^2}\!\!>C.CO^2CH^2C^6H^5$.

Une molécule de l'éther précédent est traitée par une molécule d'amidure de sodium au sein de l'éther anhydre. La réaction n'est pas très vive. On chauffe le mélange 3 h. environ à la température de 50-60°. On introduit ensuite le chlorure de benzyle fraîchement distillé. On chauffe encore 1/2 h., puis on ajoute du benzène anhydre (150 cc. environ pour 100 gr. d'éther benzylique). On chasse peu à peu l'éther, et l'on continue de chauffer à l'ébullition pendant 4 h. Le mélange est ensuite traité par de l'eau et repris par de l'éther, etc.

On obtient finalement : un peu d'acide diphénylacétique, qu'on enlève à la solution par agitation avec du carbonate de sodium, un peu de matière première non attaquée, et enfin une huile neutre distillant à 270-275°/2 mm. et qui constitue le produit cherché. Par refroidissement, ce composé se solidifie. Purifié par cristallisation

(1) *Thèse, Faculté des Sciences de Paris*, 1910, p. 9.

dans de l'alcool, il se présente sous la forme de beaux prismes fondant à 85°. Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool à chaud, moins soluble dans l'alcool froid.

Analyse. — Subst., 0gr,1930 et 0gr,1565; CO^2, 0gr,6013 et 0gr,4927; H^2O, 0gr,1104 et 0gr,0909. — Calculé pour $C^{28}H^{24}O^2$: C 0/0, 85.71; H 0/0, 6.1. — Trouvé : C 0/0, 84.97 et 85.85; H 0/0, 6.35 et 6.45.

Acide α.α.β-triphénylpropionique $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\!\!>C.CO^2H$.

On traite l'éther que nous venons de décrire par un excès de potasse alcoolique à l'ébullition pendant 3 h. On chasse ensuite au B.-M. la majeure partie de l'alcool, et l'on verse le résidu dans de l'ean. La solution est limpide et légèrement jaune. On l'agite avec de l'éther pour enlever l'alcool benzylique, on décante, ou acidule la partie aqueuse, l'acide précipite et se prend peu à peu en masse. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il forme de beaux cristaux incolores fondant à 132-133°.

Analyse. — Subst., 0gr,1518; CO^2, 0gr,4645; H^2O, 0gr,0832. — Calculé pour $C^{21}H^{18}O^2$: C 0/0, 83.5; H 0/0, 5.9. — Trouvé : C 0/0, 83.45; H 0/0, 6.09.

Cet acide se dissout facilement dans les alcalis, il est très soluble dans l'éther, l'alcool, moins soluble dans la ligroïne. Distillé sous pression réduite, il se décompose à peine.

α.α.β-Triphénylpropionamide $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\!\!>C.CONH^2$.

On fait agir $SOCl^2$ en excès sur l'acide précédent; la réaction n'est pas violeute. On chauffe le mélange quelques heures au B.-M. dans un petit ballon surmonté d'un long tube. On chasse l'excès de $SOCl^2$ sous pression réduite; ensuite, on verse peu à peu le chlorure acide ainsi obtenu dans de l'ammoniaque en solution concentrée. L'amide se précipite. On agite le tout avec de l'éther, ou décante. Dans la solution aqueuse, on retrouve un peu d'acide. La solution éthérée est évaporée; le résidu est repris par de l'alcool chaud et un peu de noir animal, et on filtre; par refroidissement, il se dépose de fines aiguilles soyeuses fondant à 111-112° qui constituent l'amide cherchée.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2959 et 0gr,3214. Vol. de N à 15° : 12cc,6 et 13 cc. — Pression : 738mm,7 et 738mm,7. — Calculé pour $C^{21}H^{19}ON$: N 0/0, 4.65. — Trouvé : N 0/0, 4.90 et 4.80.

Ce composé est soluble dans l'éther, l'alcool, moins soluble dans la ligroïne.

Triphénylpropionitrile ou nitrile benzyldiphénylacétique

$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\!\!>C.CN$.

1° A partir de l'amide précédente.

On fait agir 0gr,5 d'amide sur environ la même quantité de P^2O^5

au sein d'un peu de benzène anhydre. On fait le vide dans le ballon contenant le mélange, et l'on chauffe doucement: le benzène distille: on continue de chauffer jusqu'à ce que la masse prenne un aspect grisâtre. On laisse refroidir. On épuise le contenu du ballon avec de l'éther bouillant et on filtre. Par refroidissement, le nitrile cristallise en fines aiguilles solubles à chaud dans l'alcool et l'éther, très peu solubles à froid, et fondant à 126° (1):

2° Par action du chlorure de benzyle sur le diphénylacétonitrile. On fait agir au sein de l'éther anhydre, une molécule de diphénylacétonitrile sur une molécule d'amidure de sodium. La réaction est très violente. Quand la majeure partie de NH^3 a été chassée, on fait tomber peu à peu une molécule de chlorure de benzyle, ce qui détermine encore une réaction très vive. On chauffe ensuite 2 h. au B.-M. pour achever la substitution. Le nitrile benzyldiphénylacétique, qui n'est pas très soluble dans l'éther à froid, cristallise dans le ballon. On épuise le produit solide avec de l'alcool absolu chaud. On réunit la solution éthérée et la solution alcoolique. Par refroidissement, il se dépose de longues aiguilles soyeuses fondant à 126°. Ce nitrile est identique à tous les points de vue au produit décrit plus haut.

N° 21. — Préparation de l'aldéhyde p-isopropylphénylacétique et de quelques-uns de ses isomères et homologues, par Philippe CHUIT et Jules BOLLE.

(8.12.1923.)

La présentation récente à l'Académie des Sciences d'une note de M. L. Bert concernant la synthèse d'une aldéhyde à odeur de verveine, le méthoéthyl-1-benzène-éthanal-4, ou aldéhyde cumèneacétique, nous engage à décrire ici un autre procédé de préparation de cette aldéhyde, que nous avons employé il y a quelques années, et qui nous avait également servi à obtenir quelques-uns de ses isomères et homologues.

Ce procédé repose sur l'application à l'aldéhyde *p*-isopropylbenzoïque, ou à ses isomères et homologues, de la méthode de préparation des aldéhydes, imaginée par Erlenmeyer et développée plus tard par M. Darzens.

Il consiste, pour obtenir l'*aldéhyde p-isopropylphénylacétique*, par exemple, à faire réagir l'aldéhyde p-isopropylbenzoïque sur l'éther chloracétique en présence de l'éthylate de sodium. L'éther glycidique ainsi produit, et passant à la distillation à 175-177° sous 10 mm. $D_{15} = 1,060$, est saponifié, puis le mélange soumis à la distillation dans un courant de vapeurs d'eau, en présence d'une solution d'acide oxalique en excès.

L'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique obtenue ainsi, distille à 116°,5-117° sous 11mm,1/4. Liquide incolore de $D_{15} = 0,980$.

$N_D^{20} = 1,51071$	Réfr. mol. trouvée = 49.9
	— calculée = 49.7

(1) Neure, *Loc. cit.*

Analyse. — Substance, 0gr,2388; CO^2, 0gr,7098; H^2O, 0gr,1853.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{14}O$
C 0/0	81.05	81.48
H 0/0	8.62	8.64

Semicarbazone en paillettes blanches brillantes, fondant à 172° (M. Bert indique, pour ce dérivé, le point de fusion 181°).

L'odeur de cette aldéhyde rappelle suivant nous, celle de l'aldéhyde *p*-isopropylbenzoïque ou cuminique, en plus agréable et plus frais, en même temps que le zeste d'orange, mais pas le parfum de la verveine; toutefois, malgré cette divergence entre M. Bert et nous au sujet de l'odeur, qui résulte sans doute d'une différence d'appréciation personnelle, et le manque de concordance entre les points de fusion des semicarbazones, qu'il faut peut-être attribuer à la manière de prendre ces points de fusion (bloc Maquenne et substance placée dans un petit tube en verre, chauffé dans un bain) nous ne doutons cependant pas de l'identité de ces deux aldéhydes.

L'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique se combine facilement avec le bisulfite de sodium, ou le sulfite neutre en solution, additionné de bicarbonate de sodium; il est préférable, pour la mise en liberté de l'aldéhyde, d'employer du carbonate de sodium plutôt que de la soude caustique, car elle est très sensible aux alcalis.

Elle se polymérise en donnant une huile épaisse au bout d'un certain temps.

Ces propriétés appartiennent également aux aldéhydes qui vont être décrites, et qui s'obtiennent en remplaçant, dans la préparation, l'aldéhyde *p*-isopropylbenzoïque par ses isomères ou homologues.

Ainsi, en prenant comme point de départ l'aldéhyde 1.3.5-triméthylbenozïque (4) préparée par l'application de la méthode de Gattermann, au mésitylène, et dont le point d'ébullition est à 120-125° sous 13mm,5 et le point de fusion de la semicarbazone à 185-186°, on obtient un éther glycidique $Eb_{13} = 178\text{-}185°$ et une *aldéhyde mésitylacétique* ou *1.3.5-triméthylphénylacétique (4)* passant à la distillation à 137-140° sous 13 mm. et cristallisant de l'alcool en aiguilles blanches fondant à 61°, dont l'odeur n'est ni très forte, ni très agréable.

Ce corps étant solide se conserve assez bien.

Analyse. — Substance, 0gr,2688; CO^2, 0gr,7994; H^2O, 0gr,2095.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{14}O$
C 0/0	81.10	81.48
H 0/0	8.66	8.64

Cette aldéhyde possède la constitution suivante, découlant de celle de sa matière première :

CH³

H³C ⟨ring⟩ CH³

CH²–CHO

L'aldéhyde 1.2.4-triméthylbenzoïque (5) (par le pseudocumène et la méthode de Gattermann, $Eb_{12} = 119\text{-}121°$, semicarbazone fondant à 230°) fournit un éther glycidique $Eb_{12} = 178\text{-}183°$ et l'***aldéhyde pseudocumylacétique*** ou ***1.2.4-triméthylphénylacétique (5)*** $Eb_{15} = 127\text{-}129°$, liquide incolore de $D_{15} = 0.998$.

$N_D^{15} = 1,5311$ Réfr. mol. trouvée $= 50.23$
— calculée $= 49.78$

Odeur agréable, un peu piquante, rappelant la verdure.

Analyse. — Substance, 0gr,2504; CO^2, 0gr,7490; H^2O, 0gr,1945.

	Trouvé	Calculé pour $C^{11}H^{14}O$
C 0/0	81.56	81.48
H 0/0	8.63	8.64

Semicarbazone : en aiguilles ramiliées, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles à chaud, fondant à 191°.

Constitution dérivant de celle de sa matière première :

CH^3
CH^3
$OHC\text{-}H^2C$
CH^3

En faisant réagir le chlorure d'éthyloxalyle sur le *p*-cymène, Bouveault (1) a obtenu deux acides cymylglyoxyliques isomères, donnant par perte de CO^2 un mélange des deux aldéhydes correspondantes dans lequel prédomine la forme :

CH^3
CHO
CH
CH^3 CH^3

M. Verley (2), qui s'est occupé également de cette réaction, donnant des indications qui ne concordent pas toutes avec celles de Bouveault, nous croyons devoir donner quelques renseignements succincts sur notre mode d'opérer et sur les résultats obtenus :

On ajoute peu à peu 110 gr. $AlCl_3$ à un mélange refroidi à 0° de :

100 gr. de chlorure d'éthyloxalyle Eb. = 130-135°, $D_{15} = 1,22$.
100 gr. de *p*-cymène Eb. = 175°-175°,5, $D_{15} = 0,863$ obtenu par purification d'un cymène provenant de la fabrication de la pâte de bois.
150 gr. de nitrobenzène.
300 gr. de sulfure de carbone.

(1) L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 17, p. 941.
(2) A. Verley, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 17, p. 911.

La réaction, ne paraissant pas s'amorcer à cette température, on laisse celle-ci remonter vers 10° et le dégagement de HCl commence et continue régulièrement; lorsqu'il a cessé, on verse dans l'eau glacée le mélange devenu rouge brun. La couche huileuse qui se sépare est lavée à l'eau, puis au carbonate de sodium et enfin distillée dans le vide, après que le sulfure de carbone a été, au préalable, chassé au bain-marie.

L'éther cymylglyoxylique (75 gr.) qui passe à 175-180° sous 12 mm. (Bouveault indique $Eb_{10} = 180°$ et M. Verley $Eb_{21} = 130-132°$) est facilement saponifié par NaOH à 30 0/0 sur le bain-marie. La solution, étendue d'eau, est extraite à l'éther pour enlever un peu d'impuretés, additionnée d'acide acétique qui met en liberté 12 gr. d'acide cymylcarbonique, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique qui provoque la séparation de 54 gr. d'acide cymylglyoxylique sous forme huileuse.

La phénylimide, préparée en mélangeant l'acide cymylglyoxylique avec de l'aniline en excès et chauffant à l'ébullition, distille à 200-202° sous 14 mm. (Bouveault $Eb_{10} = 210°$). Elle donne facilement l'aldéhyde cherchée lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu; on a obtenu ainsi 40 gr. d'huile distillant aux vapeurs d'eau, donnant par purification au bisulfite de sodium 31 gr. d'aldéhyde pure.

En fractionnant en deux parties le traitement au bisulfite, en mettant pour le premier traitement une quantité insuffisante de ce produit pour obtenir la combinaison totale, il en est résulté deux portions donnant chacune, par oxydation, l'acide de Claus fondant à 69°, et la même semicarbazone fondant à 171° avec un rendement (1gr,2 fondant à 171° en partant de 1gr,3 d'aldéhyde), qui fait penser que s'il y a production simultanée de deux isomères, comme le dit Bouveault, l'un doit alors exister en bien faible proportion dans le mélange.

Liquide incolore dont l'odeur rappelle suivant nous les aldéhydes cuminique et benzoïque :

$Eb_{14} = 121°-121°,3$ $D_{15} = 0,978$

$N_D^{19} = 1,5108$ Réfr. mol. trouvée = 49.58
— calculée = 49.63

L'éther glycydique donné par cette aldéhyde 1.4-méthylisopropylbenzoïque (2) bout à 179-184° (surtout à 181-181°,5) sous 14 mm., et l'*aldéhyde p-cymylacétique*, ou *1.4-méthylisopropylphénylacétique (2)* qu'il fournit distille à 128°,5-129° sous 13 mm. :

Liquide incolore de $D_{15} = 0,967$.

$N_D^{15} = 1,5175$ Réfr. mol. trouvée = 55.10
— calculée = 54.23

Odeur rappelant celle de l'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique.
Semicarbazone : paillettes blanches brillantes, fondant à 160°.

Constitution dérivant de celle donnée par Bouveault pour l'aldéhyde principale du *p*-cymène :

CH^3

CH^2-CHO

CH

CH^3 CH^3

En appliquant la méthode de synthèse des aldéhydes de Gattermann au *m*-cymène obtenu en faisant réagir le bromure d'isopropyle sur le toluène en présence de $AlCl^3$, il y a production d'aldéhyde *m*-cymylique avec un assez mauvais rendement, soit environ 24 0/0 d'aldéhyde pure sur l'hydrocarbure employé. Bien qu'il soit probable qu'il y ait formation d'un peu de *p*-cymène dans la préparation du *m*-cymène, la présence de ce corps ne risque pas de provoquer une production d'aldéhyde du *p*-cymène, ce corps ne réagissant pas dans ces conditions.

L'aldéhyde 1.3-méthylisopropylbenzoïque bout à 115-118° sous 13 mm.; $D_{15} = 0,972$. Odeur rappelant un mélange d'aldéhydes cuminique et benzoïque. Semicarbazone : 1 gr. d'aldéhyde fournit 1gr,1 de semicarbazone purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué, en jolies paillettes blanches fondant à 198-199°.

L'oxydation à l'air donne un acide cymylcarbonique cristallisant de l'alcool étendu d'eau, en paillettes blanches fondant à 77°,5.

L'aldéhyde m-cymylacétique ou *1.3-méthylisopropylphénylacétique* préparée au moyen de l'aldéhyde 1.3-méthylisopropylbenzoïque, bout à 123-126° sous 12 mm.; liquide incolore de $D_{15}=0,973$.

$N_D^{15} = 1,5203$ Réfr. mol. trouvée = 55.00
— calculée = 54.23

Odeur rappelant également celle de l'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique.

Analyse. — Substance, 0gr,1834; CO^2, 0gr,5486; H^2O, 0gr,1488.

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{16}O$
C 0/0	81.60	81.81
H 0/0	9.01	9.09

Semicarbazone : par plusieurs recristallisations de la semicarbazone dans le benzène et dans l'alcool, on obtient des petits cristaux peu brillants fondant à 158-159°.

L'aldéhyde 1.3-méthylisopropylbenzoïque n'ayant pas encore été décrite, nous avons cherché à établir sa constitution, car le groupe aldéhydique pouvait se fixer en position para du méthyle ou de l'isopropyle du *m*-cymène.

L'oxydation de l'aldéhyde par l'acide nitrique étendu, à l'ébullition, nous a fourni deux acides, dont l'un, volatil aux vapeurs

d'eau, est le même que celui produit par simple oxydation à l'air de l'aldéhyde, et l'autre non volatil, reste dans les eaux de la distillation et cristallise de celles-ci en poudre blanche fondant à 330°, qui a été analysée après recristallisation dans l'alcool étendu.

Analyse. — Substance, 0gr,2080; CO^2, 0gr,4583; H^2O, 0gr,0881.

	Trouvé	Calculé pour $C^6H^3{<}^{CH^3}_{COOH}_{COOH}$
C 0/0	60.07	60.00
H 0/0	4.70	4.44

C'est, comme on pouvait le prévoir, le groupe isopropyle qui est oxydé dans ces conditions et cet acide est l'acide méthyltéréphtalique déjà connu (Beilstein. Sup. II, p. 1067).

De ce fait, découlent les constitutions de l'acide méthylisopropylbenzoïque fondant à 77°5 et des aldéhydes méthylisopropylbenzoïque et *m*-cymylacétique :

CH^3 — CHO — H^3C, H^3C > HC

CH^3 — CH^2-CHO — H^3C, H^3C > HC

CH^3 — COOH — H^3C, H^3C > HC

CH^3 — COOH — HOOC

Acide méthyl-1-isopropyl-5-benzoïque-2 Acide 1.2.5-méthyltéréphtalique

Laboratoire de la Maison Chuit,
Naef et Cie, M. Naef et Cie Succrs à Genève.

N° 22. — Contribution à l'étude de l'essence d'œillet, par M. L. S. GLICHITCH.

(9.12.1923.)

L'essence d'œillet a été peu étudiée, probablement en raison des faibles rendements que donnent les fleurs par distillation à la vapeur. L'essence concrète, obtenue par épuisement des fleurs au moyen de solvants volatils, renferme également peu d'essence en dehors des cires, ce qui explique qu'il n'ait pas été publié, à notre connaissance, de travaux sur cette essence.

Nous avons eu l'occasion d'étudier une petite quantité d'essence d'œillet obtenue par entraînement à la vapeur des fleurs d'œillet variées fraîches. Le rendement a été de 0.003 0/0 seulement.

L'essence est solide à température ordinaire et de couleur vert pâle. Elle est grasse au toucher, d'un goût huileux, sans la saveur brûlante fréquente chez les huiles essentielles en général. Elle possède une odeur intense, rappelant peu l'œillet, même à l'état dilué,

et qui se rapproche plutôt de l'odeur de certains termes moyens d'aldéhydes aliphatiques.

Voici les constantes que nous avons pu déterminer sur cet échantillon : P. F. = 35-37° ; point de solidification 37-35° ; $d\frac{40^{\circ}}{40^{\circ}} = 0,869$; $[\alpha]_D$ 29°5 = — 8°28′ (en solution benzénique à 3,148 0/0) ; 0g,3425 d'essence exigent pour la neutralisation d'acides libres 1mg,68 de KOH et 21 mg. pour la saponification des éthers, d'où I.A = 4,9 ; I.E = 61,31.

Les lessives de saponification neutralisées et épuisées à l'éther donnent après l'évaporation du solvant une masse cireuse solide, jaunâtre, à odeur de styrax et d'alcool cinnamique que nous n'avons pas pu étudier plus loin.

La solution saline aqueuse fournit par le nitrate d'argent un précipité soluble dans l'eau bouillante et dans l'ammoniaque, probablement de l'acétate d'argent. Nous n'avons pas pu identifier davantage l'acide acétique, vu sa faible quantité.

1 gr. d'essence, dissous dans 50 gr. d'alcool à 95° laisse déposer des cristaux blancs d'un stéaroptène. Isolé quantitativement grâce à son insolubilité dans l'alcool à 90° froid, ce corps représente 31 0/0 de l'essence.

La solution alcoolique privée de stéaroptène donne par l'action de la semicarbazide une huile parsemée de quelques rares cristaux. Isolés et séchés sur de la porcelaine poreuse, ces cristaux fondent à 42° Leur faible quantité ne nous a pas permis de les purifier. On peut cependant admettre qu'ils sont constitués par une ou plusieurs semicarbazanes aldéhydiques ou cétoniques, car l'huile restante a perdu son odeur aldéhydique primitive et rappelle l'odeur d'acétate de cinnamyle et de citronnellyle, entre antres.

Le stéaroptène insoluble dans l'alcool à 90° froid, difficilement soluble dans l'alcool à 95° bouillant, d'où il cristallise en fines aiguilles, est facilement soluble dans la benzine, l'éther de pétrole, la ligroïne et le chloroforme, insoluble dans l'acide sulfurique concentré chaud, stable envers le permanganate et le brome. Après deux cristallisations dans l'alcool son point de fusion reste invariable à 53-54° (corr.).

Desséché dans le vide sulfurique et analysé, il fournit les chiffres suivants :

Subst., 0gr,1116 ; H^2O, 0gr,1490 ; CO^2, 0gr,3476 ;
soit H 0/0, 14.83 ; C 0/0, 84.94

Calculé pour	$C^{20}H^{42}$..........	H 0/0 14.89	C 0/0 85.10
—	$C^{27}H^{56}$..........	— 14.73	— 85.26
—	$C^{30}H^{62}$..........	— 14.69	— 85.30

Poids moléculaire (par microcryoscopie dans du camphre) :

1°	Subst.	gr 0,0106	camphre	gr 0,0414	Δ = 26°	p. m. 393
2°	—	0,0055	—	0,0741	Δ = 8	— 371
3°	—	0,0124	—	0,0549	Δ = 23,2	— 389

(moyenne 384)

Le carbure isolé est donc un heptacosane $C^{27}H^{56}$ (p. m. 380), à chaîne ramifiée, probablement identique à celui rencontré par H. et E. Erdmann dans l'essence de néroli, et fondant à 54-56° (1) et par H. Haensel dans l'essence de Cyclopia Genistoïdes R. Br. (légumineuses) avec P.F. 53-58°,5 (2).

Le même carbure a pu être isolé du mélange de paraffines de l'essence d'œillet d'extraction qui fond à 52-55°. La séparation par cristallisation fractionnée est incomplète, mais en entraînant le mélange à la vapeur nous avons obtenu de l'heptacosane pur fondant à 53° qui seul est entraîné, ce qui explique sa présence dans l'essence de distillation. La partie non entraînée des stéaroptènes de l'essence d'extraction est constituée par un mélange de paraffines fondant entre 63-67° que nous n'avons pas pu dédoubler davantage par cristallisation fractionnée.

(Laboratoire de recherches des Établissements A Chiris,
Cie des Produits Aromatiques, Chimiques et Médicinaux,
Usine de Grasse.)

N° 23. — L'amination immédiate de l'anthraquinone; par J. KNIATOWNA.

(17.12.1923.)

La littérature des brevets (3) indique une méthode de préparation des amines. Celle-ci consiste dans l'introduction, à l'aide de l'hydroxylamine, du groupe NH^2 dans le noyau aromatique. La réaction se produit dans une solution d'acide sulfurique, à une haute température et en présence d'un sel métallique.

Pour examiner la méthode, j'ai essayé de préparer l'aminobenzophénone. J'ai réussi à obtenir le corps désiré, mais le rendement en a été minime. C'est pourquoi je me suis occupé de préparer l'amino-1-anthraquinone.

J'ai chauffé pendant 2 heures jusqu'à une température de 180-190° 20 gr. d'anthraquinone avec 400 gr. d'acide sulfurique conc., 8gr,4 de sulfate d'hydroxylamine et 24 gr. de sulfate ferreux cristallisé. Après le refroidissement de ce mélange jusqu'à 40° il a été versé sur la glace; on a ensuite filtré le produit. Selon l'auteur le précipité rouge brun obtenu après une seule cristallisation dans l'alcool est l'amino-1-anthraquinone pure. Mais l'expérience montra le contraire. Le produit, obtenu après une seule cristallisation, fond à 270°, et après plusieurs cristallisations sa température de fusion s'élève. Le produit brut, traité par l'acide chlorhydrique conc. à chaud, se dissout en quantité minime. On l'a précipité par de l'eau et on l'a traité encore une fois par l'acide à chaud. Par cristallisation dans l'alcool on a obtenu des aiguilles rouges, qui fondent à 274°.

(1) *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1214.
(2) *Pharm. Zeit.*, 1902, t. **47**, p. 819.
(3) Friedlander, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*. t. **12**, p. 121, brevet allemand., n° 287756.

Analyse. — 0gr,1311 donnent 5cc,8 N (T = 16°,5, P = 756 mm. — Calculé pour $C^{14}H^{9}O^{2}N$: N 0/0, 6.28. — Trouvé : N 0/0 5.19.

En supposant que dans les conditions différentes le rendement serait meilleur, j'ai fait agir l'hydroxylamine en quantité double sur l'anthraquinone, en les chauffant pendant 4 heures. Le résultat n'a pas été meilleur (1).

J'ai étudié alors le corps non soluble dans l'acide chlorhydrique, qui constitue essentiellement le produit de réaction. J'ai constaté qu'il est peu soluble dans l'alcool et cristallise en fines aiguilles rouges. Le produit brut a été traité par l'acide chlorhydrique et ensuite extrait par l'alcool (en appareil Soxhlet). Les cristaux, obtenus de la solution alcoolique refroidie, ont été purifiés par plusieurs recristallisations dans l'alcool. Ainsi on a tâché de libérer le produit des traces possibles de l'aminoanthraquinone, qui, en qualité de corps facilement soluble dans l'alcool, devrait passer en solution. Quelques parties de ce produit ont été cristallisées d'une manière analogue (I, II, III). Quand on arrivait au point de fusion, indiqué ci-dessous dans chaque cas particulier, on recueillait le résidu des dernières eaux-mères pour le comparer à la fraction cristalline.

I. — Après la cristallisation répétée 5 ou 6 fois — la température de fusion du corps cristallisé s'élevait constamment — on a obtenu des cristaux fondants à 274° et le résidu des dernières eaux-mères avait aussi le même point de fusion.

Analyse. — 0gr,1638 donnent 0gr,4690 CO^{2}, 0gr,0680 $H^{2}O$, 0gr,0006 de cendres; 0gr,1590 donnent 3cc,8 N (T = 22°, P. 756 = mm.); 0gr,1150 donnent 2cc,4 N (T = 21°, P = 753 mm.). — Calculé pour $C^{14}H^{9}O^{2}N$: C 0/0, 75.3; H 0/0, 4.06; N 0/0, 6.28. — Trouvé : C 0/0, 78.37; H 0/0, 4.31; N 0/0, 2.64 et 2.40.

II. — Par la cristallisation répétée 2 fois on a obtenu des cristaux fondant à 273° et le résidu des dernières eaux-mères fondant à 276°.

Analyse. — 0gr,1008 donnent 2 cc. N (T = 21°, P = 756 mm.); 0gr,1012 donnent 2cc,1 N (T = 20°, P = 757 mm.). — Calculé pour $C^{14}H^{9}O^{2}N$: N 0/0, 6.28. — Trouvé : N 0/0, 2.29 et 2.41.

Détermination du poids moléculaire (au moyen de la méthode ébullioscopique selon Beckmann). — 0gr,0703 de substance en 9gr,5 de nitrobenzène comme dissolvant causent une élévation du point d'ébullition de 0°,186. — Calculé pour $C^{14}H^{9}O^{2}N$: M = 223,08; pour $C^{14}H^{8}O^{2}$: M = 208,06. — Trouvé : M = 199,72.

III. — Par la cristallisation répétée 4 fois on a obtenu des cristaux fondant à 281° et le résidu des dernières eaux-mères fondant à 279°.

Analyse. — 0gr,1589 donnent 0cc,9 N (T = 19°,5, P = 755 mm.); 0gr,1100 donnent 0cc,7 N (T = 22°, P = 755 mm.). — Calculé pour $C^{14}H^{9}O^{2}N$ N 0/0, 6.28. — Trouvé : N 0/0, 0.66 et 0.73.

(1) En chauffant pendant 8 heures et en employant l'hydroxylamine en quantité normale (non doublée) on peut obtenir l'amine comme produit impur au rendement de presque 15 0/0 par rapport à l'anthraquinone employée.

La couleur du dernier corps est moins foncée que celle des deux premiers. Les trois corps pulvérisés sur une plaque d'argile poreuse possèdent une couleur rouge brique.

Nous voyons donc, que par des cristallisations répétées le corps étudié s'approche de l'anthraquinone par sa température de fusion, par la visible diminution de la teneur en azote et par sa couleur. Cette décomposition s'effectue plus facilement par voie de cristallisation dans le toluène, car on obtient déjà après la première cristallisation un corps fondant à 283°. Pour l'analyser on le fait cristalliser encore une fois dans l'alcool. On peut remarquer alors que la solution alcoolique n'est que rouge pâle. Les fins cristaux obtenus sont d'une couleur orange, fondent à 284° et, pulvérisés, deviennent de couleur jaune. En cristallisant ce corps encore deux fois dans l'alcool et en se servant du noir animal on obtient des cristaux d'anthraquinone.

On a réussi à obtenir des eaux-mères un corps ayant les propriétés de l'aminoanthraquinone. 1gr,5 de produit brut ont été cristallisés dans l'alcool. Le corps cristallisé mis à part, on ne s'est occupé que des eaux-mères. En traitant celles-ci avec de l'eau on précipita un résidu dissoluble dans l'alcool et fondant à 271°.

Analyse. — 0gr,0456 donnent 2cc,3 N (T = 16°, P = 751 mm.). — Calculé pour $C^{14}H^{9}O^{2}N$: N 0/0, 6.28. — Trouvé : N 0/0, 5.89.

On a obtenu des eaux-mères un corps fondant à 265° et soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Par l'évaporation des autres eaux-mères on a obtenu un corps, dont le point de fusion se trouve entre 253° et 258°. Il est soluble aussi dans l'acide chlorhydrique conc.

Il est évident que nous avons affaire à une combinaison moléculaire de l'aminoanthraquinone avec l'anthraquinone ou au mélange de ces deux corps. La dissociation facile de ce produit exclut l'existence d'une combinaison de condensation, qui, par ex., peut résulter de l'action des amines sur les dérivés halogénés de l'anthraquinone (1).

Le produit étudié pourrait donc être une combinaison moléculaire composée de deux molécules d'anthraquinone et d'une molécule d'aminoanthraquinone, car la formule $(C^{14}H^{8}O^{2})^{2}.C^{14}H^{9}O^{2}N$ demande 2,204 0/0 d'azote et les analyses montrent 2,64, 2,40, 2,41 et 2,29 0/0 N. Pour s'en convaincre on a dissout 0gr,5 d'aminoanthraquinone et 0gr,94 d'anthraquinone dans le toluène. Après redistillation du toluène superflu, on obtient des aiguilles rouges semblables aux combinaisons décrites ci-dessus; elles fondent à 279°, mais les analyses ne donnaient que 1,28 et 1,19 0/0 N.

Détermination du poids moléculaire (méthode ébullioscopique selon Beckmann). — 0gr,0842 de substance en 9gr,5 de nitrobenzène causent une élévation du point d'ébullition de 0°,148. — Calculé pour $C^{14}H^{9}O^{2}N$: M = 223,08; pour $C^{14}H^{8}O^{2}$: M = 208,06. — Trouvé : M = 229,23.

(1) Brevet allemand, n° 162824, *Centr. B.*, 1905, t. **2**, p. 1207; 171699, *Centr. B.*, 1906, t. **2**, p. 1225; 178129, *Centr. B.*, 1907, t. **1**, p. 774. — Ullmann et Fodor, *Ann.*, t. **380**, p. 317 et *Ann.*, t. **381**, p. 19.

La détermination de la valeur du poids moléculaire ne pnt décider de l'impossibilité de la formation d'une combinaison moléculaire, car il est très probable qu'on a affaire avec une dissociation très forte. Pour décider définitivement, si c'était un simple mélange isomorphe de l'aminoanthraquinone et de l'anthraquinone, ou une combinaison moléculaire de ces deux corps, souillée par l'un ou par l'autre, on a procédé au moyen de l'analyse thermique d'après Kremann. Les propriétés de ces deux corps — la haute température de fusion et la sublimation — rendaient impossible la détermination de la température et du temps de congélation du mélange d'après Kremann. On devait se contenter d'une détermination des points de fusion au bloc de Maquenne. En chauffant très légèrement les mélanges on réussit à déterminer assez exactement les différents points de fusion. On préparait les mélanges par fusion des deux corps pris en diverses proportions. Le résultat peut être résumé dans le tableau suivant :

Un mélange de :

100 0/0	$C^{14}H^9O^2N$	donne le point de fusion..........	257°0
90	—	— —	258,0
80	—	— —	259,0
70	—	— —	260,0
60	—	— —	260,5
51,742 0/0	—	(c.-à-d. $\frac{\text{anthraquinone}}{\text{aminoanthraquinone}} = \frac{1}{1}$).	260,5
50 0/0	—		260,8
40	—		261,5
34,9 0/0	—	($\frac{\text{anthraquinone}}{\text{aminoanthraquinone}} = \frac{2}{1}$)......	262,5
30 0/0	—		264,0
20	—		265,0
10	—		269,5
0	—		289,5

Nous nous sommes servis, dans l'analyse thermique, de l'aminoanthraquinone, que la direction de la « Badische-Anilin u. Sodafabrik » a eu l'obligeance de nous procurer. Elle était obtenue par action de l'ammoniaque sur les α-dérivés halogénés de l'anthraquinone; son point de fusion, déterminé dans un tube capillaire, était de 256°.

Bœttger et Petersen (1) indiquent une température de fusion de 256° pour le corps qu'ils avaient obtenu par réduction de la nitroanthraquinone au moyen de sulfhydrate de potassium. Claus et Hertel (2) signalent un point de fusion de 254° pour le corps obtenu de la même manière par l'action d'amalgame de sodium. Au contraire Römer (3) a obtenu une aminoanthraquinone fondant à 241° par réduction d'une nitro-1-anthraquinone, qu'il avait produite et déterminée lui-même. Plus tard, Græbe et Blumenfeld (4) ont obtenu

(1) *Ann.*, t. **166**, p. 147; *D. ch. G.*, t. **6**, p. 16.
(2) *D. ch. G.*, t. **14**, p. 979.
(3) *D. ch. G.*, t. **15**, p. 1790.
(4) *D. ch. G.*, t. **30**, p. 1116.

ce corps de l'acide anthraquinonecarbonique-1. Ils ont constaté que sa température de fusion est 241°; en répétant ensuite les expériences de Bœttger et Petersen ils sont parvenus au même résultat. Ils se croyaient alors autorisés à corriger les données de Bœttger et Petersen. Depuis on a admis le point de fusion de l'amino-1-anthraquinone à 241°. Pourtant on trouve encore dans la littérature une amino-1-anthraquinone qui fond à 256°. Ainsi Sachs (1) a obtenu par la fusion de l'amidure de sodium avec l'acide anthraquinonesulfonique-2, une aminoanthraquinone fondant à 256°; il la nomma X-aminoanthraquinone, parce que le point de fusion de l'amino-1-anthraquinone est 241° et celui de l'amino-2-anthraquinone est 302°.

Il ne s'agit pas ici d'un dérivé isomère X (pour admettre son existence on manque de raisons théoriques); mais il s'agit de l'acide anthraquinonesulfonique-2, qui donne un dérivé substitué à la position 1. La littérature des combinaisons de l'anthraquinone mentionne plusieurs cas de telle transposition moléculaire (2).

Les résultats présentés ci-dessus fournissent une explication suffisante des différences entre les températures de fusion de l'amino-1-anthraquinone obtenues par de divers expérimentateurs. D'après nous l'inconstance de la température de fusion dépend de la quantité des deux corps; ainsi l'amino-1-anthraquinone fondant à 256° peut être un produit souillé par de l'anthraquinone. La nitration de l'anthraquinone donne à côté d'un dérivé mononitré un dérivé dinitré; dans cette réaction une certaine quantité de l'anthraquinone reste intacte (3) et, après la réduction, souille l'amine. Puisque une exacte séparation de l'aminoanthraquinone de l'anthraquinone en solution alcoolique ou toluénique est impossible (4), une certaine quantité d'anthraquinone peut être trouvée dans le produit de réduction.

Considérant les résultats obtenus, il faut remarquer que la méthode de l'amination immédiate au moyen de l'hydroxylamine n'est pas apte à la préparation de l'aminoanthraquinone.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Poznan.)

N° 24. — Sur les anthraquinonylsemicarbazides, par MM. M. BATTEGAY et P. DASSIGNY.

(21.12.1923.)

Comme complément à l'étude sur les anthraquinonylurées (1) nous avons examiné quelques semicarbazides de la même série.

Pour leur préparation nous partons du chlorure de l'acide β-anthraquinonylcarbamique que nous faisons réagir sur les α et

(1) *D. ch. G.*, t. **39**, p. 3012-3019.
(2) Sachs, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 3010. — Perger, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. **19**, p. 210.
(3) Perger, *D. ch. G.*, t. **12**, p. 1570.
(4) Ullmann, brevet allem., 281490. — Friedlander, *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation*, t. **12**, p. 411.
(1) M. Battegay et J. Bernhardt, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **32**, p. 1510.

β-hydrazinoanthraquinones et nous obtenons ainsi des dianthraquinonylsemicarbazides :

$$\alpha \text{ et } \beta C^{14}H^{7}O^{2}\text{–}\underset{1}{NH}\text{–}NH\text{–}CO\text{–}\underset{4}{NH}\text{–}\beta'\text{–}C^{14}H^{7}O^{2}$$

où les azotes 1 et 4 sont reliés aux radicaux anthraquinonyle.

Il paraissait particulièrement intéressant de comparer la ββ'-dianthraquinonyl-1.4-semicarbazide avec la ββ'-dianthraquinonylurée (1) qui répond au jaune Hélindoue 3 GN.

Cette semicarbazide, comme d'ailleurs son isomère l'α.β'-dianthraquinonyl-1.4-semicarbazide constituent des cristaux très fortement colorés, la première rouge brique, la seconde rouge foncé. Elles donnent avec l'acide sulfurique concentré des solutions rouge intense. Ces dissolutions sont relativement stables et elles abandonnent par dilution des précipités qui sont jaune orangé pour la ββ'-dianthraquinonylsemicarbazide et un peu plus brun pour l'isomère α.β'.

Les deux semicarbazides forment avec de la soude et de l'hydrosullite, des cuves rouge sang qui teignent le coton, la première en un jaune orangé, la seconde eu un jaune franc, mais les deux en une intensité de nuance inférieure à celle obtenue dans les mêmes conditions avec le jaune Hélindone 3 GN. Ces résultats ne peuvent cependant être atteints qu'en maintenant la température de la cuve au-dessous de 40°. Les colorations obtenues sont d'ailleurs assez inégales. Ces inégalités peuvent être mises sur le compte d'une décomposition partielle de la cuve. Cette décomposition est accentuée en élevant la température au-dessus de 40°. Les cuves ainsi décomposées et réoxydées ne renferment plus les semicarbazides initiales.

La β.β'-dianthraquinonyl-1.4-semicarbazide. — On porte à l'ébullition en agitant une suspension de 2g,85 de chlorure d'acide β-anthraquinonylcarbamique (1/100 mol.) dans 40 cc. de nitrobenzène. Le degagement d'acide chlorhydrique cesse après environ 15 minutes. On laisse refroidir et filtre, lave à l'alcool et l'éther. On obtient un corps rouge brique. Rendement : 70 0/0.

Après une ou deux recristallisations du nitrobenzène, le produit est orangé. Il accuse une dégradation dans la couleur lorsqu'on chauffe à 300°, il devient alors jaune orangé, se sublime et le résidu fond au-dessus de 330°. Nous avons chauffé une plus grande quantité du produit : la substance jaune orangé est la β-aminoanthraquinone (F. 301°).

Dans un autre essai nous avons chauffé le mélange précité un peu plus longtemps. Le corps obtenu devient alors un peu plus brunâtre et il demeure ainsi également après recristallisation. L'analyse et l'étude des propriétés ont cependant démontré que les deux composés sont identiques.

Dosage d'azote. — Subst. : 0gr,2150, volume d'azote 16cc,6; P: 734 mm., T 18°; soit N 0/0 8,70. — Calculé pour $C^{29}H^{17}O^{5}N^{3}$: N 0/0, 8,63.

(1) Voir *loc. cit.*

La ββ'-dianthraquinonyl-1.4-semicarbazide est assez soluble dans le nitrobenzène, plus dans la pyridine avec une coloration rouge brunâtre, presqu'insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le tétrachlorure de carbone.

L'α.β-*dianthraquinonyl-1.4-semicarbazide.* — On opère d'après le même principe que précédemment, en prenant la précaution d'ajouter 0^{gr},7—8^{gr},8 d'acétate de sodium anhydre (1/100 mol.) pour éviter la cyclisation de l'α-hydrazino-anthraquinone. La réaction commence à froid et se termine après quelques minutes d'ébullition. On obtient un produit rouge foncé qui, par recristallisation du nitrobenzène, devient brun rouge.

Rendement en produit brut : 65 0/0.

Chauffé, le produit se décolore vers 270-275° et devient orangé, puis brunit et fond vers 310°.

Dosage d'azote. — Subst. : 0^{gr},2134, volume d'azote 16^{cc},4 ; P 736 mm, T 17° ; soit N 0/0, 8,76. — Calculé : 0/0, 8,63.

La semicarbazide est assez soluble dans le nitrobenzène et dans la pyridine avec coloration rouge brun, peu soluble dans l'alcool et les solvants organiques habituels.

(École supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 25. — Recherches chimiques sur la sucrase; par E. CANALS.

(6.12.1923.)

Les solutions de sucrases diverses renferment, d'une façon constante, du magnésium et du phosphore, comme éléments minéraux (1). Par dialyse, on fait perdre à ces solutions, en 24 heures, 40 0/0 environ de magnésium et 60 à 65 0/0 environ de phosphore. Or, en déterminant le pouvoir diastasique, en milieu sensiblement neutre, de ces solutions dialysées, on observe une légère exaltation du pouvoir hydrolysant (2).

On sait, d'autre part, que la sucrase est une diastase dont le pouvoir saccharolysant est fonction de l'acidité du milieu dans lequel elle agit : avec des quantités croissantes d'acide on observe que le pouvoir hydrolysant passe par un maximum. Sœrensen a même indiqué que la concentration en ions hydrogène optimale de l'inversion du saccharose est indépendante du genre et de la quantité de sucrase, *comme aussi de l'acidifiant.*

Or G. Bertrand, Mme et M. Rosenblatt (3), ont montré que « non seulement la concentration en ions hydrogène la plus favo-

(1) E. Canals, Recherches chimiques sur la sucrase, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 921.
(2) E. Canals, Recherches chimiques sur la sucrase, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1333.
(3) G. Bertrand, Mme et M. Rosenblatt, *Bull. Soc. chim.* (4), 1912, t. **11**, p. 176; (4), 1912, t. **11**, p. 464.

rabie à l'hydrolyse conditionnée par la sucrase, varie d'une manière importante avec *la nature de l'acide* ajouté, mais il peut y avoir, pour un même acide des concentrations optima en ions hydrogène, notablement différentes suivant l'origine de la substance diastasique •. Donc pour comparer le pouvoir hydrolysant des solutions diastasiques dialysées avec celui des solutions diastasiques mères, il convenait non seulement d'opérer en milieu acide, mais encore d'utiliser des acides différents.

Technique. — Avec de la sucrase, toujours obtenue de façon identique (autolyse à 30° en présence de toluène de la levure de bière, précipitation par l'alcool de l'autolysat de 3 jours, dessiccation à 30° du précipité sur plaques de porcelaine) on prépare des solutions diastasiques à 1 0/0 par macération à 30° pendant 24 h. de 2 gr. de produit diastasique dans 200 cc. d'eau sensiblement neutre, additionnés de 2 cc. de toluène. Du filtrat obtenu, on prélève 100 cc. que l'on met à dialyser, dans le classique dialyseur de Graham de 12cm,5 de diamètre, contre 350 cc. d'eau distillée sensiblement neutre ($p\overset{+}{\mathrm{H}}$ = 6,7 à 6,9).

On détermine ensuite le pouvoir diastasique du filtrat restant, en faisant agir 1 cc. de solution active sur un mélange contenant : 25 cc. de solution à 20 0/0 de saccharose pur, x cc. de solution titrée d'acide et eau neutre, quantité suffisante pour 50 cc. Ce mélange est porté à 30° pendant 1/4 d'heure avant l'addition de sucrase. On ajoute 1 cc. de solution diastasique et on laisse à 30° pendant 1 heure.

On arrête l'action de la sucrase par quelques gouttes de lessive de soude et on dose le sucre interverti formé.

La proportion x d'acide est déterminée au préalable, de façon à obtenir une échelle de $p\overset{+}{\mathrm{H}}$ (1) variant entre 6,6 et 3,3.

On opère de façon identique avec les solutions diastasiques dialysées.

Voici les résultats :

TABLEAU I. — Acide ajouté............ HCl $\frac{m}{200}$

Solution mère.

HCl $\frac{m}{200}$	$p\overset{+}{\mathrm{H}}$	Saccharose hydrolysé 0/0
0cc	6,8	1,1
2	6,1	10,6
2,5	5,7	17,8
4	4,4	26
5	3,8	28,2
6	3,4	25,4

(1) Ces déterminations ont été faites par la méthode colorimétrique suivant la technique W. CLARK : *The determination of hydrogene ions*, 2e édition, Baltimore, 1922.

Solution dialysée.

0cc	6,9	1,1
2	5,6	14,4
2,5	5	20,6
3	4,5	25,1
4	3,7	30,1
5	3,4	27,07

TABLEAU II. — Acide ajouté .... $SO^4H^2 \frac{m}{400}$

Solution mère.

$SO^4H^2 \frac{m}{400}$	$\overset{+}{PH}$	Saccharose hydrolysé 0/0
0cc	6,8	2,9
2	5	28,9
2,5	4,6	29,4
3	4	30,4
5	3,4	28

Solution dialysée.

0cc	6,7	3,3
1	5,6	26,6
2	4,2	28,5
2,5	3,8	28,02
3	3,5	27,5

TABLEAU III. — Acide ajouté .... $PO^4H^3 \frac{m}{200}$

Solution mère.

$PO^4H^3 \frac{m}{200}$	$\overset{+}{PH}$	Saccharose hydrolysé 0/0
0cc	6,8	4
2,5	4,7	31
3	4,4	32,5
3,5	4	32,5
4	3,8	31,3

Solution dialysée.

0cc	6,9	4
2	4,7	36,6
2,5	4,2	37,2
3	3,9	37
4	3,5	36,6

On voit immédiatement par ces tableaux que si *HCl et PO^4H^3 exaltent le pouvoir hydrolysant de la diastase dialysée, par rapport à celui de la diastase mère, SO^4H^2 le diminue, au contraire, de façon assez notable.*

En renouvelant ces expériences, j'ai obtenu des résultats analogues. Les voici résumés :

TABLEAU IV.

Acides	$\overset{+}{p}$H correspondant à la concentration optimale		Saccharose hydrolysé 0/0	
	Solution mère	Solution dialysée	Solution mère	Solution dialysée
$HCl\ \frac{m}{200}$ ...	4	4	27,7	28,02
	3,9	4	28,02	28,9
	3,8	3,7	28,2	30,1
$PO^4H^3\ \frac{m}{200}$.	4	4	28,2	29,4
	4,4	4,2	32,5	37,2
$SO^4H^2\ \frac{m}{400}$.	3,8	4,2	29,4	28,9
	4	4,2	30,4	28,5
	4	4	28,02	26

D'autre part, opérant avec une même solution diastasique et les divers acides, j'ai encore obtenu la même différence d'action des acides HCl et PO^4H^3 d'une part, SO^4H^2 d'autre part :

Acides	$\overset{+}{p}$H		Saccharose hydrolysé 0/0	
	Solution mère	Solution dialysée	Solution mère	Solution dialysée
$HCl\ \frac{m}{200}$	4	4	27,7	28
$PO^4H^2\ \frac{m}{200}$ ...	4	4	28,2	29,4
$SO^4H^2\ \frac{m}{400}$ ...	4	4	28,02	26

Par tous les chiffres qui précèdent, on voit que pour la comparaison des pouvoirs diastasiques des sucrases dialysées ou non, agissant en milieu acide, aucune conclusion n'est possible pour le moment.

Au contraire, il est curieux de constater que ces mêmes pouvoirs diastasiques, déterminés en milieu sensiblement neutre ($\overset{+}{p}$H oscillant autour de 7) donnent des résultats peut-être plus significatifs, à savoir : la sucrase dialysée a un pouvoir hydrolysant légèrement exalté ou égal, mais non diminué.

Voici d'ailleurs quelques résultats :

$\overset{+}{p}$H		Sucre interverti en milligrammes	
Solution mère	Solution dialysée	Solution mère	Solution dialysée
6,85	6,9	60	60
6,85	7,3	106	109
6,85	6,8	155	175
6,9	6,8	135	215

La différence d'action des acides chlorhydrique et phosphorique d'une part et de l'acide sulfurique d'autre part, dans l'activité des sucrases dialysées, confirme d'une façon nette les résultats obtenus par G. Bertrand sur la sucrase, à savoir : « Qu'en présence de la substance colloïdale spécifique, de la complémentaire activante, l'activité des acides ne dépend pas seulement des ions hydrogène qui proviennent de leur dissociation électrolytique mais encore, dans une assez large proportion, de la nature des radicaux ou anions auxquels cet hydrogène est attaché dans la molécule d'acide. »

N° 26. — Le micro-dosage d'un halogène suivant la méthode de Baubigny et Chavanne; par MM. Hiroshi NOMURA et Junkichi MURAI.

(10.12.1923.)

Par la méthode de Pregl (1) et celle de Donau (2), on peut doser un halogène en faible quantité dans des composés organiques. A l'aide de ces méthodes, il n'est pas possible de séparer les différents halogènes qui peuvent être contenus dans la substance organique. Mais, en cas d'analyse ordinaire, cette séparation est effectuée avec la méthode de Baubigny et Chavanne (3).

Nous avons cherché si l'on pouvait par cette excellente méthode, doser en faible quantité un halogène dans les composés organiques et séparer les différents halogènes dans la substance organique et, en employant de 3 à 7 mgr. de substance, nous avons pu le doser et les séparer. Pour cela, nous avons employé la presse à pastille, le tube à filtrer, le bloc en cuivre, et la méthode de filtration et de dessiccation, que Pregl a décrits dans son livre « Die Quantitative organische Analyse, 2 te Auflage ».

Dosage de l'iode.

Le dosage de l'iode est effectué de la manière suivante.

Dans un tube à essai de 15 cm. de longueur et 2,7 cm. de diamètre extérieur, on verse 2 cc. d'acide sulfurique concentré pur, de 1,84 de densité, puis on ajoute $0^{gr},1$ de nitrate d'argent et $0^{gr},3$ de bichromate de potassium pur pulvérisé et l'on chauffe de façon à dissoudre la presque totalité du sel. On pèse la substance en pastille (*loc. cit.*, p. 200) dans un petit tube. Lorsque le mélange sulfo-chromique est refroidi, on projette rapidement la pastille du tube (4) et on imprime

(1) Pregl, *Die Quantitative organische Analyse, 2te Auflage,* p. 122 et 149.

(2) *M.*, 1912, t. 33, p. 169.

(3) *C. R.*, 1903, t. 136, p. 1197.

(4) Afin d'éviter l'erreur provenant de la quantité adhérente à la paroi du tube, on le pèse après le dosage et l'on sait ainsi la quantité exacte employée pour le dosage.

au tube à essai un mouvement giratoire, de façon à bien assurer le contact entre la substance et le liquide oxydant. On chauffe le tout, en secouant continuellement, dans un bain de glycérine, de 140° à 150° pendant 20 minutes. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte de l'alcool, dilué avec dix fois son volume d'eau, au produit de la réaction, jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en vert foncé. On peut ainsi éviter le dépôt orange de chromate d'argent.

Ensuite, on le dilue avec 10 cc. d'eau et l'on y verse une solution de bisulfite de sodium, jusqu'à odeur persistante. L'iodure d'argent se précipite. On chauffe dans un bain-marie pendant 10 à 15 min., et, après refroidissement, on filtre en employant le tube à filtrer (*loc. cit.*, p. 127 et 137). Afin d'enlever l'argent métallique résultant d'une réduction du bisulfite, on lave avec l'acide nitrique chaud, étendu de trois fois son volume d'eau, puis avec l'eau et avec l'alcool alternativement, et enfin avec l'alcool seul. On pèse après dessiccation à 120-125° pendant 10 minutes dans le bloc en cuivre sous pression réduite selon la méthode de Pregl (*loc. cit.*, p. 73 et 140).

Voici les résultats obtenus avec l'iodoforme :

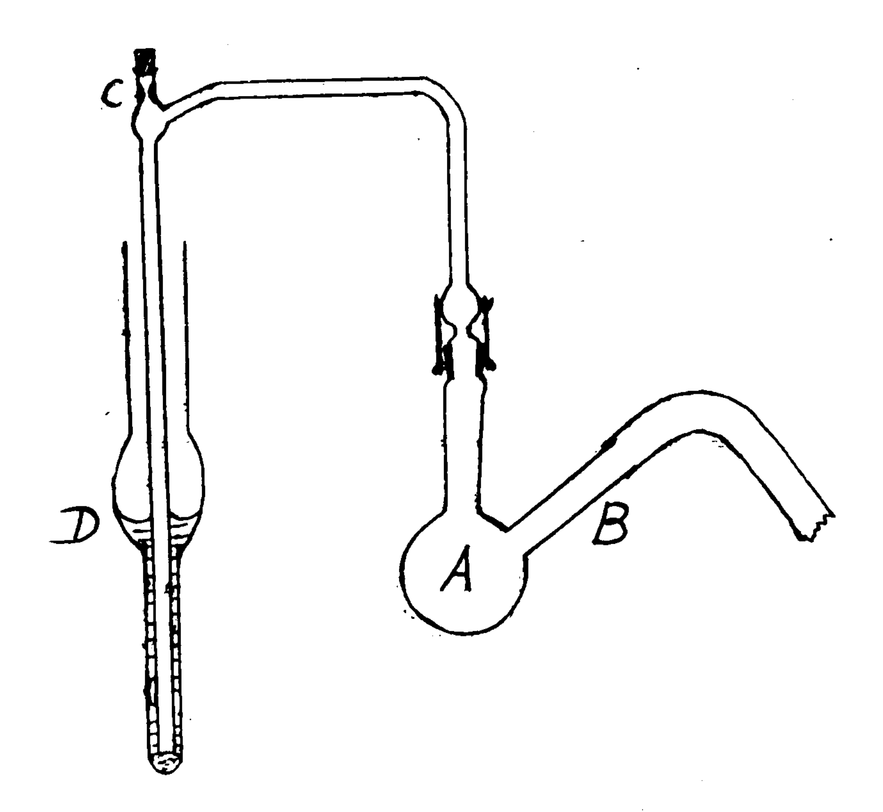
Poids mis en œuvre	Poids d'iodure d'argent.	Iode trouvé.	Iode calculé
mgr	mgr	p. 100	p. 100
4,44	7,96	96,9	96,7
4,12	7,35	96,4	96,7
3,96	7,08	96,6	96,7

Dosage du chlore, du brome et de l'iode.

L'appareil destiné à ce dosage est à peu près semblable à celui de Pregl pour micro-Zeisel (*loc. cit.*, p. 179). La principale différence est le laveur à phosphore rouge qui manque dans le premier, comme l'indique la figure ci-contre.

Il se compose d'un ballon A de 7 cc. de capacité, fermé par un bouchon rodé qui porte un tube de verre courbé à angle droit. Ce dernier est soudé latéralement à un tube vertical plongeant jusqu'au fond d'un autre tube de forme spéciale D, qui contient un mélange de 1^{cc},5 d'une solution de soude exempte d'halogène, à 15 0/0, et de 0^{cc},5 d'une solution concentrée de bisulfite de sodium, comme liquide absorbant. Le tube vertical a, au-dessus, une partie étroite C où on met une goutte d'eau, afin de fermer sûrement l'appareil et de protéger de l'action du brome le bouchon de liège qui est placé au sommet du tube. Le tube latéral B du ballon A est relié à un laveur contenant de l'acide sulfurique concentré qui sert à sécher l'air On introduit dans le ballon, préalablement desséché, le mélange indiqué au sujet du dosage d'iode. Si la substance ne contient pas d'iode, il n'est plus nécessaire d'ajouter du nitrate d'argent. Le contenu du ballon étant complètement refroidi, on projette rapidement la substance en pastille dans le ballon du petit tube dans lequel on la pèse, et on ferme de suite le ballon, en adaptant le bouchon et en humectant le rodage d'une goutte d'acide sulfurique concentré, de façon à assurer une fermeture hermétique.

On le chauffe dans un bain de glycérine de 140° à 150°, pendant 20 minutes, en secouant continuellement et en faisant passer du tube B un courant d'air préalablement desséché, la vitesse de l'air étant de 20 bulles par 30 à 40 secondes; ceci a pour but d'entraîner l'halogène dans le liquide absorbant. On démonte alors l'appareil,



et lorsque la substance contient de l'iode, on dose l'iode dans le liquide resté dans le ballon, d'après la méthode précédemment décrite.

On enlève le tube vertical du liquide absorbant et le liquide est transvasé dans un tube à essai, pareil à celui qu'on emploie dans le dosage d'iode. On rince soigneusement plusieurs fois l'intérieur et l'extérieur du tube plongeant dans le liquide absorbant. Le liquide est fortement acidulé par 2 cc. d'acide nitrique concentré; l'acide sulfureux est chassé par chauffage et l'halogène est précipité par 2 cc. d'une solution de nitrate d'argent à 5 0/0. Après avoir chauffé dans un bain-marie pendant 10 à 15 min., on fait refroidir et l'on filtre au moyen du tube à filtrer de Pregl. Le précipité est lavé, séché et pesé comme précédemment.

Les résultats obtenus avec plusieurs composés organiques contenant les différents halogènes sont comme il suit :

	Poids mis en œuvre	Poids de l'halogénure d'argent	Halogène trouvé	Halogène calculé
	mgr	mgr	p. 100	p. 100
p-Bromacétanilide........	6,52	5,74	37,46	37,34
	5,44	4,76	37,24	37,34
Chlorure de *m*-nitrobenzylidène................	4,09	5,71	34,54	34,43
	7,00	9,71	34,32	34,43
Bromocamphre...........	6,18	5,00	34,43	34,58
Acide *o*-chlorbenzoïque...	6,51	6,00	22,80	22,65
Dibromure d'éther cinnamique.................	6,95	7,74	47,39	47,57
p-Bromoiodobenzène.....	6,62	AgI 5,47	I 44,66	44,86
		AgBr 4,43	Br 28,48	28,25
	6,23	AgI 5,15	I 44,68	44,86
		AgBr 4,15	Br 28,35	28,25

(Institut de chimie, Université impériale de Tohoku, Sendaï, Japon.)

N° 27. — Sur la détermination de l'eau d'hydratation, de l'eau de constitution et de l'anhydride carbonique dans les chaux hydrauliques; par M. J. A. MULLER et Mlle E. PEYTRAL.

(7.12.1923.)

Dans les analyses de chaux hydrauliques, on se contente généralement d'indiquer sous le nom de *perte au feu* la perte subie par la matière chauffée à poids constant, à température élevée. Cette perte comprend la somme de l'eau d'hydratation, de l'eau de constitution et de l'anhydride carbonique du carbonate de calcium ; elle comprend, en outre, les autres composés carbonés que le produit peut contenir, composés qui sont entièrement éliminés ou brûlés, lors de la calcination, par l'anhydride carbonique et l'air qui a accès dans le creuset en platine, légèrement découvert, où se fait la calcination.

Or il peut être utile de connaître la quantité de carbonate de calcium que contient une chaux hydraulique et aussi de pouvoir distinguer entre l'eau d'hydration et l'eau de constitution, cette dernière étant égale à l'eau engagée sous la forme d'hydrogène acide ou d'hydroxyle basique dans les hydrosilicates et les aluminates qui constituent les principaux composés actifs des chaux hydrauliques, alors que les carbonates, ainsi que le sable quartzeux ou les silicates inattaquables par l'acide chlorhydrique et qui ne

s'hydratent pas en présence d'un excès d'eau sont des corps inactifs.

Ayant été amenés à examiner, à cet effet, différents échantillons de chaux hydraulique, nous avons cherché à déterminer les conditions où il faut se placer pour obtenir les dosages exacts des corps dont il s'agit. Dans ce qui va suivre, nous donnerons les résultats des essais relatifs à deux échantillons de chaux que nous désignerons par les numéros 1 et 2.

Perte au feu. — Elle se détermine en chauffant *progressivement* au rouge vif, dans un creuset en platine d'une quarantaine de grammes, pendant une demi-heure au moins, le creuset étant légèrement découvert, environ un gramme de matière ; on achève la calcination en chauffant encore le creuset, pendant au moins cinq minutes, au chalumeau à gaz, à la température la plus élevée possible. Dans ces conditions, 1gr,0226 de chaux n° 1 perdirent 0gr,1457 de leur poids, après chauffage d'une demi-heure au rouge vif et encore 0gr,0018, après chauffage au chalumeau pendant cinq minutes ; un nouveau chauffage de cinq minutes ne donna plus de perte de poids. Il résulte de cette détermination que la *perte au feu* d'uu gramme de la chaux n° i est de 0gr,1442 ; une seconde détermination faite dans les mêmes conditions sur 1gr,0488 de matière, donna une perte de 0gr 1517, soit 0gr,1446 par gr.; moyenne : 0gr,1444.

Eau d'hydratation. — L'eau d'hydratation se détermine en chauffant, à poids constant, à la température de 185-190°, environ un gramme de matière dans le creuset en platine. La température de 185-190° est suffisante pour éliminer la totalité de l'eau d'hydratation, car en chauffant ensuite le creuset à 210°, on ne constate plus de diminution de poids. La chaux n° 1 a ainsi donné 0gr,0086 d'eau d'hydratation par gramme de matière.

Après avoir déterminé l'eau d'hydratation, on chauffe progressivement le creuset au rouge vif, comme il a été dit plus haut ; la perte de poids constatée, dans ce cas, est égale à la perte au feu moins celle due à l'eau d'hydratation.

Eau de constitution. — Pour obtenir le poids de l'eau de constitution, on chauffe progressivement au rouge vif 4 à 5 grammes de chaux placée au fond d'un tube à essais en quartz d'environ 12 millimètres de diamètre et 120 millimètres de longueur ; le tube, légèrement incliné sur l'horizon, est mis en relation, à l'aide d'un bouchon en caoutchouc, avec un tube à ponce taré, à bouchons rodés, fixé sur un support. On chauffe aussi, modérément, les parties du tube en quartz non occupées par la matière, de façon à éviter la condensation de l'eau sur les parois du tube. L'expérience montre qu'en un quart d'heure on peut ainsi éliminer la totalité de l'eau d'hydratation et de constitution de la chaux ; quand cette élimination est achevée, on fait rapidement le vide dans tout l'appareil et, après l'avoir isolé de la trompe, on détache le tube à ponce qu'on pèse après complet refroidissement. On obtient ainsi le poids de l'eau d'hydratation plus celui de l'eau de constitution.

Deux expériences, faites avec la chaux n° 1, ont donné :

	I	II
	gr	gr
Matière	3,7002	4,2623
Eau de constitution plus eau d'hydrat.	0,0926	0,1054
Soit, par gramme de matière	0,0250	0,0246

	gr
Moyenne	0,0248
Eau d'hydratation	0,0086
Eau de constitution	0,0162

Dosage de l'anhydride carbonique. — Si, pendant la calcination de la chaux au rouge vif, à poids constant, la perte de poids constatée est uniquement due au départ de l'eau et de l'anhydride carbonique des carbonates, la masse de cet anhydride est égale à la *perte au feu* moins celle de la somme de l'eau d'hydratation et de l'eau de constitution. D'après ce qui précède, on a ainsi, par gramme de chaux n° 1 :

Masse de CO^2 .... 0,1444 — 0,0248 = 0^{gr},1196

On vérifie ce résultat en dosant directement l'anhydride carbonique. Ce dosage peut se faire en décomposant les carbonates par l'acide chlorhydrique et en mesurant le volume du gaz dégagé ; mais la silice gélatineuse, qui prend naissance pendant la réaction, entrave la décomposition qui demande, en général, à la température ordinaire et dans les conditions indiquées plus loin, près de 24 heures et parfois même davantage. D'autre part, une certaine quantité d'anhydride carbonique reste dissous dans les produits de la réaction, quand cette dernière est achevée ; afin de diminuer cette quantité, on a employé, pour opérer la décomposition d'un demi-gramme de chaux hydraulique, un mélange, préparé assez longtemps d'avance, de deux centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant et de trois centimètres cubes d'une solution saturée de sel marin, mélange qui était contenu dans un petit tube fermé par un bout et dont on versait ensuite la partie liquide sur la chaux.

Si l'on avait un grand nombre de déterminations à faire, on pourrait se servir avantageusement, dans ce cas, pour déterminer le volume d'anhydride carbonique dégagé, du *gaz-volumètre*, jadis décrit par l'un de nous (1), cet appareil permettant, en général, de mesurer directement sur le mercure, avec la précision des mesures faites sur l'eau, un gaz déplacé, plus ou moins lentement, par un autre gaz ou une vapeur et de ramener ensuite, à l'aide d'une simple multiplication par un nombre constant, le volume lu aux conditions normales de température et de pression.

On a utilisé, pour doser l'anhydride carbonique, un appareil plus simple consistant en un flacon à réaction, plongé dans une grande masse d'eau et dont l'atmosphère libre mesurait 130 centimètres cubes ; ce flacon était relié à un tube mesureur, à robinet, placé

(1) *Sur un nouveau gaz-volumètre*, par J. A. Muller, *Bull. Soc. chim.* (3), 1892, t. 7, p. 507.

sur l'eau d'une cave profonde et maintenu à la hauteur voulue par un support. Le flacon était muni d'un bouchon vaseliné, à robinet, permettant de le relier au tube mesureur par un tube étroit, en caoutchouc assez épais. Quand tout l'appareil était à température constante, on repérait le zéro sur le tube mesureur, puis on provoquait la réaction et on faisait la première lecture du gaz dégagé au bout de 35 minutes, après avoir eu soin, dans l'intervalle, d'agiter le flacon six ou sept fois ; on faisait une nouvelle détermination du gaz dégagé, après agitation énergique du flacon, 4 h. 30 après la première et une troisième, 17 heures après la seconde.

Généralement après cette troisième détermination on n'observait plus de changement de volume notable le jour suivant. Pendant le premier intervalle de 35 minutes, le robinet du flacon à réaction et celui du tube mesureur restaient ouverts ; ces robinets étaient fermés pendant les intervalles suivants. Pour chaque lecture, y compris celle du zéro, on observait la température et la pression barométrique de façon à pouvoir toujours ramener les gaz à 0° et 760 mm. Pendant les premières 35 minutes de la réaction, il pouvait se dissoudre une petite quantité d'anhydride carbonique dans l'eau du tube mesureur ; il pouvait également s'en diffuser à travers le tube en caoutchouc : l'expérience a démontré que la quantité dissoute était négligeable et que la quantité diffusée ne dépassait guère 0cc,04 à 0cc,05. Mais il restait une quantité notable de gaz en solution dans le résidu du flacon à réaction ; pour la déterminer, une fois toutes les lectures faites, on expulsait rapidement le gaz de l'atmosphère du flacon à réaction à l'aide d'un courant d'air privé de CO^2, puis on délayait le résidu dans de l'eau pure pour soumettre le mélange à une ébullition prolongée et recueillir les vapeurs dans de l'eau de baryte ; après filtration rapide sur un filtre préalablement lavé à l'eau bouillante et lavage du précipité, le filtre était incinéré et le baryum dosé à l'état de sulfate.

Voici les résultats de deux déterminations concordantes obtenues, dans ces conditions, avec la chaux n° 1 :

	I	II
Matière	0gr,1981	0gr,1988
	cc	cc
CO^2 dégagé après 35 minutes	26,95	27,22
— — 4 h. 30 m. de plus	2,31	2,22
— — 17 heures de plus	0,24	0,11
Somme	29,50	29,55

A ces volumes, il faut ajouter ceux qui ont été diffusés par le tube en caoutchouc pendant les 35 premières minutes et dissous dans le résidu du flacon à réaction, ce qui donne :

	I	II
	cc	cc
Sommes précédentes	29,50	29,55
Volume diffusé	0,04	0,05
— dissous	0,69	0,69
	30,23	30,29
Volume par gramme de matière	60,69	60,73
Moyenne	60,71	

Or 60cc,71 de CO^2 à 0° et à 760 mm. correspondent à 0gr,1200 de ce gaz et cette masse se confond sensiblement avec celle déduite de la calcination et du dosage de l'eau d'hydratation et de constitution, soit 0gr,1196, d'après ce qu'on a vu plus haut.

Il résulte donc des déterminations précédentes que la chaux n° 1 contenait, sur 100 parties, en comptant la totalité de CO^2 à l'état de $CaCO^3$:

Eau d'hydratation.................	0,86
Eau de constitution................	1,62
Carbonate de calcium	27,24

Des déterminations analogues, faites avec la chaux n° 2, ont donné :

Eau d'hydratation.................	0,59
Eau de constitution................	1,99
Carbonate de calcium..............	46,38

Voici du reste les compositions complètes des deux genres de chaux hydrauliques dont on a dosé les différents éléments en suivant les méthodes générales indiquées dans le *Précis de chimie analytique* de J. A. Muller :

	Chaux n° 1	Chaux n° 2
Eau d'hydratation............	0,86	0,59
Eau de constitution...........	1,62	1,99
Carbonate de calcium.........	27,24	46.38
Sulfate de calcium............	2,33	2,63
Phosphate tricalcique.........	0,04	0,15
Chaux	34,69	14,89
Silice des silicates............	17,79	16.52
Sable quartzeux	4,15	5,63
Alumine.....................	5,09	4,84
Oxyde ferrique	3,64	3,67
Magnésie....................	1,98	1,84
Oxyde de potassium..........	0,37	0,51
Oxyde de sodium............	0,29	0,24
	100,09	99,88

Ces deux chaux, surtout la chaux n° 2, renferment des proportions trop grandes de carbonate de calcium ; en effet, alors qu'une bonne chaux hydraulique ne doit donner, comme *perte au feu*, que 8 à 9 0/0, la chaux n° 1 donne, d'après la composition précédente, 14,46 0/0 et la chaux n° 2, 22,97 0/0. Dans ce dernier produit, la proportion de chaux libre est certainement très faible, car la plus grande partie du calcium, non à l'état de carbonate, doit être engagé, avec les autres métaux, ou la majeure partie de ces métaux, sous la forme d'hydrosilicates du groupe des zéolithes. En admettant que ces composés soient des orthosilicates, — comme le fait supposer, en particulier, leur facile attaque par les acides, — la valence du radical orthosilicique est 1,18 environ pour la chaux n° 1 et 1,10, pour le n° 2, alors que les valences du calcium non carbonaté sont respectivement 1,24 et 0,53 : dans le n° 1, la chaux serait

donc, à elle seule, plus que suffisante pour saturer la silice. Les valences des autres métaux réunies sont sensiblement les mêmes pour les deux produits (chaux n° 1, 0,55 ; chaux n° 2, 0,53), alors que les valences d'hydrogène de l'eau de constitution sont respectivement égales à 0,18 et 0,22.

D'après les considérations précédentes, il résulte donc que la chaux hydraulique n° 1 renferme une proportion assez notable de chaux libre qui, loin de constituer un défaut est, au contraire, une qualité, surtout quand on l'utilise pour les travaux maritimes ou bien ceux où l'on se trouve en présence d'eaux magnésiennes ou séléniteuses, car avec les mortiers faits avec une pareille chaux hydraulique, il se produit alors à la surface et sur une épaisseur qui augmente avec le temps une couche protectrice de carbonate de calcium.

N° 28. — Application de la micro-analyse à la combustion du diamant, par Maurice NICLOUX et R. GUILLEMET.

(15.12.1923.)

Depuis l'époque où Lavoisier a montré que le diamant était du carbone pur, les expérimentateurs qui le suivirent, d'ailleurs assez peu nombreux, ont brûlé le diamant en vue de la détermination, aussi exacte que possible, du poids d'acide carbonique fourni par un poids déterminé de diamant. Dumas et Stas (1), en brûlant en cinq expériences, un certain nombre de diamants pesant ensemble 5g,398, ont obtenu 19g,7885 d'acide carbonique ; Roscoe (2), partant de 6g,4406 de diamant, brûlé dans six expériences, a pesé 23g,6114 d'acide carbonique; Friedel (3), qui étudia surtout les conditions mêmes de la combustion, brûla, en deux fois, 0g,4705 et 0g,8621 de beaux diamants du Cap limpides et incolores et obtint respectivement 1g,7198 et 3g,1570 d'acide carbonique (4).

Si nous avons relevé tous ces chiffres c'est uniquement pour montrer la quantité considérable de diamant qu'il a fallu employer pour mener à bien ces délicates expériences.

Les essais que nous allons rapporter ont été faits, nous tenons à le dire tout de suite, non pas en vu de vérifier les résultats si parfaitement rigoureux obtenus par nos prédécesseurs, mais simplement dans le but, beaucoup plus modeste, de mettre à l'épreuve, une fois de plus, la micro-analyse d'après Pregl (5), que nous utili-

(1) J. Dumas et Stas, Sur le véritable poids atomique du carbone, *Ann. Chim. Phys.* (3) 1841, t. **1**, p. 1-59.

(2) H. C. Roscoe, Sur l'équivalent du carbone déterminé par la combustion du carbone diamant, *C. R.*, 1882, t. **94**, p. 1180.

(3) C. Friedel. Expériences de combustion du diamant, *Bull. Soc. Chim.*, 1884, t. **41**, p. 100-104.

(4) De l'ensemble de ces recherches, il résulte que le poids atomique du carbone, pour O = 16, oscille entre 12,002 et 12,007.

(5) F. Pregl. *La micro-analyse organique quantitative*, traduction de G. Welter. Préface du docteur Maurice Nicloux, 1 vol. in-8°, 223 p., 17 fig., 1923. Les Presses universitaires, éditeur, Paris.

sons couramment à notre Institut depuis plus de deux années, et dont nous avons maintes fois vérifié la remarquable exactitude (1).

Il nous est apparu également que la conduite de recherches analytiques sur une substance précieuse, dont on ne peut posséder que quelques milligrammes, pouvait présenter quelque intérêt et qu'à ce titre, la micro-combustion du diamant constituait un exemple particulièrement démonstratif.

Matériel d'études. Pesée. — Nous devons à l'obligeance de M. Holl, de Strasbourg, que nous ne saurions trop remercier, le don très généreux de notre matériel d'études : diamants pesant de 2 à 10 mgr. parfaitement taillés, absolument limpides et incolores.

La pesée est ainsi faite : on choisit facilement avec une pince le diamant du poids convenable, 2 à 6 mgr., et on le porte directement sur le plateau de la balance (2) où il est pesé, cette opération est extrêmement simple et n'exige aucune précaution spéciale.

Marche de l'analyse. — On suit point pour point la technique de Pregl pour la détermination du carbone d'une substance organique; nous n'avons absolument rien changé ni au chargement du tube à combustion, ni à la position des tubes d'absorption; nous avons simplement opéré dans un tube de quartz transparent qui permet de *voir* la combustion. Le diamant est poussé dans ce tube au moyen d'une baguette de verre à l'endroit voulu et l'opération commence immédiatement.

L'oxygène traversant le tube à la vitesse indiquée, on commence à chauffer l'endroit où se trouve le diamant. Nous employons à cet effet un bec Méker modèle moyen; en un instant la température est portée au degré convenable, à peine le rouge blanc; le diamant qui, transparent comme le quartz, était à peine visible, devient lumineux au moment où commence la combustion, il continue alors à brûler sans émettre de projection d'aucune sorte; vue à la loupe, sa surface donne l'illusion d'une sorte de gonflement, comparable à un bouillonnement difficile d'une masse semi-pâteuse. Son volume diminue peu à peu, au fur et à mesure de la combustion, qui s'effectue avec une régularité parfaite et demande de 2 à 3 minutes suivant la grosseur du diamant. Il arrive parfois, qu'à la fin de la combustion, la parcelle ultime de diamant, qui n'est plus alors qu'un point brillant, soit déplacée par le courant d'oxygène en s'évanouissant à la fin de sa course, donnant ainsi l'impression exacte d'une étoile filante. Le diamant est alors totalement brûlé. On termine l'opération par le balayage de tout l'appareil avec de l'air, et la pesée des tubes d'absorption.

Ce qui nous a vivement frappés dans cette combustion, c'est son extraordinaire simplicité, pas le moindre à-coup ne vient troubler

(1) Voir notamment : H. GAULT et Maurice NICLOUX (avec la collaboration de Pfersch et Guillemet). L'application de la micro-analyse à l'analyse élémentaire des combustibles, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. 33, p. 1290-1304.

(2) Micro balance de Kuhlmann; portée : 20 gr., sensibilité : 1/1000e de milligramme.

l'opération, l'expérimentateur n'a même pas à prendre les précautions spéciales qui sont de règle dans la conduite d'une micro-analyse organique ordinaire ; on n'a à craindre ni arrêt, ni emballement du courant d'oxygène, qui réglé avant la combustion proprement dite, reste réglé pendant toute la durée de celle-ci (1) :

Résultats. — Nous les réunissons dans le tableau suivant :

Nos des analyses	Poids du diamant brûlé	Acide carbonique produit	Carbone correspondant O = 16 et C = 12	Carbone 0/0
	mgr	mgr	mgr	
I	3,976	14,615	3,986	100,25
II	1,826	6,680	1,822	99,77
III	2,860	10,470	2,855	99,84
IV	6,433	23,567	6,427	99,91

Ces résultats, comme on le voit, sont extrêmement satisfaisants, les différences entre les poids de diamant brûlé et de carbone trouvé sont de l'ordre des erreurs d'expériences (2). Nous nous permettons d'insister sur ce fait que l'analyse II a été conduite sur *moins de deux milligrammes* de diamant et qu'elle a cependant donné un chiffre parfaitement convenable.

Observations particulières sur la combustion du diamant et la manière dont il se comporte aux hautes températures. — La combustion *visible* du diamant, grâce à l'emploi du tube de quartz, nous a permis de faire quelques observations que nous allons rapporter.

a). Si l'on arrête brusquement la combustion d'un diamant, soit en cessant de le chauffer, soit en substituant, au moyen d'un dispositif approprié, un courant d'azote au courant d'oxygène, le diamant, retiré du tube où s'effectuait la combustion, est *blanc*; sa surface, cependant est attaquée, corrodée (sauf celle restée en contact avec le tube de quartz), les arêtes sont émoussées; l'aspect général est bien, en définitive, celui qu'a donné Friedel (3) : « au lieu d'une surface lisse, le diamant présente une surface mate et comme chagrinée, à la façon d'une substance attaquable par un acide qu'on y aurait plongé pendant quelque temps seulement ».

On en conclut que l'attaque par l'oxygène se fait à la surface du diamant, de la périphérie vers le centre, et jusqu'à disparition complète.

(1) La raison en est simple : le volume d'acide carbonique produit est égal au volume d'oxygène consommé, et ainsi, le débit reste constant.

(2) L'analyse I a été faite avant les vacances, un jour de juin où le degré d'humidité de l'air était particulièrement élevé, condition défavorable à la rigueur de l'analyse.

(3) C. Friedel, *loc. cit.*, p. 103.

b) Si, dans un tube de quartz parcouru par un courant d'azote, on place un diamant et qu'on le chauffe en employant un chalumeau alimenté par du gaz d'éclairage et de l'oxygène, on observe que le diamant devient noir; frotté sur le papier, il y laisse une trace, comme le graphite. La transformation, à cette température élevée (1) est quasi instantanée; il nous a suffi dans une expérience, de porter le tube au blanc quelques secondes pour la constater.

Dans un courant de CO^2, l'expérience donne le même résultat, le diamant est peut être un peu moins noir.

Si la température fournie par le chalumeau n'a pas été suffisante, le diamant peut rester blanc, mais alors, — par deux fois nous l'avons constaté — on aperçoit dans le diamant incolore une ligne noire, très fine, très nette, paraissant avoir une direction déterminée. Est-ce là un premier témoignage de la transformation du diamant en graphite?

Telles sont les différentes observations que nous avons pu faire; placées quelque peu en marge de l'étude analytique que nous nous étions assignés, nous ne les avons pas autrement approfondies; on voudra bien nous en excuser.

En résumé, des micro-analyses que nous avons rapportées et de l'examen des chiffres qu'elles nous ont fournis, il résulte que la micro-combustion du diamant est réalisable avec une extrême facilité et donne des résultats d'une exactitude tout à fait suffisaute. C'est là une nouvelle démonstration du remarquable parti que l'on peut tirer des techniques de Pregl.

Institut de Chimie biologique
de la Faculté de Médecine de Strasbourg.

N° 29. — Sur l'oxydation sulfo-chromique des substances organiques et des houilles en présence de catalyseurs. Rôle du mercure; par M. Daniel FLORENTIN.

(28.12.1923).

Dans une note précédente (2), nous avons signalé l'intérêt que présenterait une méthode exacte et rapide de dosage du carbone dans les divers combustibles; nous avons indiqué que la méthode d'oxydation à l'aide du mélange sulfo-chromique, bien que très utilisée, fournissait des résultats inexacts par suite de la formation de quantités appréciables d'oxyde de carbone.

M. J. L. Simon a, de son côté, étudié une méthode d'oxydation chromique des substances organiques en général (3), et il a montré que l'emploi du chromate d'argent fournissait, dans la plupart des cas, des résultats exacts. Cependant, dans le cas du graphite que M. Simon a étudié spécialement (4), il signale qu'une petite fraction du C est transformée en oxyde de carbone, ce qui d'ailleurs ne trouble pas les résultats obtenus avec cette méthode, qui est volu-

(1) Le tube de quartz subit un commencement de fusion.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 1068.
(3) *C. R.*, t. 174, p. 1706; t. 175, p. 167 et 1070; t. 176, p. 1409.
(4) *C. R.*, t. 177, p. 122.

métrique. Par contre, le charbon de bois, le coke, etc., ne sont que très partiellement oxydés.

Devant l'insuccès de nos premières recherches, nous avons, depuis, poursuivi de nouveaux essais d'oxydation chromique en présence de divers catalyseurs; nous avons, en particulier, utilisé les sulfates de cuivre et de mercure; nous avons également fait quelques essais, à titre de comparaison, avec le chromate d'argent, utilisé par M. Simon.

Oxydation chromique des différents corps organiques et des houilles.

Nature du charbon	Teneur en C 0/0 Méthode Dumas	C 0/0 du CO^2	C 0/0 du CO	C total retrouvé	Détails opératoires
Ac. acétylsalicylique.	60,0	59,6	0,3	59,9	10 gr. CrO^3, 25 cc. SO^4H^2, 10 cc. eau.
— — .	»	60,3	traces	60,3	10 gr. CrO^3, 25 cc. SO^4H^2, 10 cc. eau + 0gr,1 SO^4Hg
— succinique......	40,7	40,4	0,1	40,5	Sans catalyseur
— —	»	40,5	0,0	40,5	0gr,1 sulfate mercurique
Graphite............	96,6	92,8	non dosé	»	Sans catalyseur
—	»	95,6	— —	»	1 gr. SO^4Cu
—	»	93,6	— —	»	5 gr. chromate d'argent
—	»	96,5	— —	»	1 gr. sulfate mercurique
—	»	96,6	néant	96,6	0gr,5 — —
—	»	96,5	—	96,5	0gr,25 — —
—	»	96,8	—	96,8	0gr,1 — —
Charbon de forge....	84,1	80,0	non dosé	»	5 gr. SO^4Cu
— —	»	82,2	— —	»	5 gr. chromate d'argent
—	»	84,3	néant	84,3	1 gr. sulfate mercurique
Houille grasse.......	76,2	75,7	—	75,7	1 gr. — —
— —	»	76,8	traces	76,8	0gr,1 — —
Coke n° 1...........	89,7	89,1	0,4	89,5	0gr,1 — —
— n° 2..........	88,9	88,1	traces	88,1	0gr,2 — —
— n° 2..........	»	88,5	0,1	88,6	1 gr. — —
Anthracite...........	87,0	87,4	néant	87,4	0gr,1 — —
Schiste n° 4 (1)......	23,7	23,1	0,5	23,6	Sans catalyseur
— —	»	23,6	traces	23,6	0gr,1 sulfate mercurique
Carbone d'une fonte..	2,69	2,74	0,12	2,86	Sans catalyseur
— — .	»	2,71	traces	2,71	0gr,1 sulfate mercurique
— d'un acier.	0,50	0,56	—	0,56	0gr,1 — —

(1) Ce schiste nous a été très obligeamment adressé par M. le Professeur NICLOUX qui a trouvé, pour sa teneur en carbone (Voir *Bull. Soc. Chim.*, *t.* 33, 1923, p. 1392), les valeurs : 23,9-24,1 (micro-analyse), tandis que M. le Professeur GAULT, par la macro-analyse, a obtenu le chiffre : 23,63.

Or, le mercure s'est révélé de beaucoup le métal le plus actif, et l'on peut dire qu'en présence d'une petite quantité de mercure, l'acide chromique, en milieu sulfurique, oxyde totalement toutes les substances organiques, y compris les houilles, le seul gaz produit pratiquement étant CO^2.

Il n'y a d'ailleurs pas à s'étonner de ce résultat, étant donné le rôle catalytique bien connu du mercure dans les oxydations organiques (procédé Kjeldahl, oxydation de la naphtaline, etc.).

Nous avons utilisé le même appareil et le même mode opératoire que précédemment (1), mais en ajoutant au début de l'opération une petite quantité du catalyseur étudié.

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessus nos résultats.

L'examen de ce tableau confirme que, presque toujours, l'oxydation chromique donne lieu, en l'absence de catalyseurs, à une production importante d'oxyde de carbone; le chromate d'argent et le sulfate de cuivre diminuent déjà notablement cette production; mais elle devient à peu près nulle quand l'oxydation a lieu en présence de faibles quantités de sulfate mercurique (100 à 200 mgr. dans notre mode opératoire); le coke seul donne encore, en présence du mercure, de très faibles quantités d'oxyde de carbone, sans que toutefois cette production influe d'une façon appréciable sur le résultat.

En résumé, la méthode d'oxydation sulfo-chromique des matières organiques, du carbone et des houilles, en présence d'une petite quantité d'un sel de mercure, fournit des résultats exacts; elle constitue, pour les petits laboratoires, une méthode simple de dosage du carbone dans les houilles et combustibles divers.

Ajoutons que nos recherches montrent qu'il est indispensable d'ajouter dans l'appareil de Wiborgh, une petite quantité de sel mercurique sous peine d'obtenir des résultats erronés, le chiffre de CO^2 étant généralement obtenu (Voir CAMPREDON, *Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur*) en absorbant l'acide carbonique par la potasse, auquel cas l'oxyde de carbone produit échappe à la lecture (2).

(Laboratoire municipal de chimie de Paris.

N° 30. — Le titrage du cuivre par le procédé au sulfocyanure et son application au dosage du glucose; par Paul FLEURY.

(12.1.1924.)

En 1922, j'ai publié, en collaboration avec L. Boutot, une étude sur une modification du procédé Lehmann et son adaptation au dosage des sucres réducteurs (3).

(1) Voir le mémoire précité.

(2) Indiquons que Hempel a déjà signalé la nécessité d'ajouter du mercure dans le cas particulier du dosage du carbone dans les fontes et les aciers.

(3) P. FLEURY et L. BOUTOT. Étude du procédé Lehmann modifié pour le dosage du glucose. Adaptation aux petites quantités de sucre réducteur, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 361-374.

Au cours de cette étude nous avons été amenés à critiquer un certain nombre de procédés antérieurs et, en particulier, celui de M. Maquenne. Dans notre esprit, ces critiques étaient surtout théoriques et les défauts que nous signalions n'étaient susceptibles que de provoquer de petites erreurs. D'ailleurs, nous n'étions pas les premiers à faire ces remarques puisque, en 1913, L. Grimbert (1) signalait déjà que « dans la modification Maquenne, comme on opère sans filtration, une petite quantité d'oxyde cuivreux passe toujours à l'état de sel cuivrique et trouble ainsi les résultats. » Il est certain cependant que les expressions dont nous nous sommes servis pour formuler nos critiques ont dépassé notre pensée, car elles ont provoqué de la part de M. Maquenne une réponse (2) où l'auteur, après avoir défendu l'exactitude de son procédé, conteste en termes d'une vivacité un peu inattendue, la valeur du procédé au sulfocyanure de Schoorl-Kolthoff et Brühns que nous avons étudié.

Dans la présente note, je ne veux nullement discuter les considérations théoriques développées par M. Maquenne, désireux de m'en tenir exclusivement aux faits et, en particulier, à ceux qui ont rapport à la méthode au sulfocyanure, puisque la méthode à l'iodure seul ne diffère pas essentiellement de celle de M Maquenne et, dans la pratique, donne, comme il le reconnaît lui-même, des résultats très voisins des siens.

Or, le fait brutal qui frappe immédiatement à la lecture des chiffres de M. Maquenne (Cf. par ex. le tableau de la page 1686) c'est le déficit considérable d'iode libéré dans le cas de la méthode au sulfocyanure (16^{cc},70 au lieu de 19^{cc},95), ce qui provoque la remarque suivante de l'auteur (p. 1686). « Il est vraiment singulier que M. Boutot ne s'en soit pas aperçu et qu'il ait pu obtenir, en opérant de cette manière, des résultats qui l'ont satisfait. »

Mais, à la suite de cet étonnement (au premier abord, bien justifié, il faut l'avouer), M. Maquenne ne paraît pas avoir pensé qu'il est bien difficile à des auteurs travaillant avec quelque soin de laisser passer une telle erreur. Dans une telle occurrence il semblerait, pour le moins, prudent, avant de conclure, de chercher si les conditions où l'on opère sont bien exactement celles qu'ont employées les auteurs.

Puisque M. Maquenne n'a pas cru utile de se livrer à cet examen, j'ai cru devoir reprendre une partie des expériences que j'avais déjà exécutées avec M. Boutot et faire des expériences parallèles avec la méthode de M. Maquenne dans les conditions indiquées par son mémoire. Ces expériences comprennent deux séries. La première correspond au tableau de la page 1688 du mémoire de M. Maquenne. Elle a pour but d'examiner si les quantités d'iode libérées sont proportionnelles aux quantités de cuivre. La deuxième série (correspondant au tableau de la page 1686) compare les deux méthodes appliquées au dosage du glucose.

(1) L. Grimbert. Dosage des sucres réducteurs par la méthode de Lehmann, *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1913, t. 7, p. 105-109.

(2) L. Maquenne. Sur le dosage des sucres réducteurs par la liqueur cupropotassique, *Bull. Soc. ch.*, 1922, t. 33, p. 1681-1692.

1° *Comparaison entre les deux méthodes au point de vue du dosage du cuivre.*

1° Conditions expérimentales :

J'emploie les liqueurs *bleue* et *blanche* formule Bertrand.

Chaque expérience est constituée par 10 cc. de liqueur blanche, un volume exactement mesuré (variable) de solution de cuivre et un volume d'eau suffisant pour faire 40 cc.

Le dosage du cuivre est ensuite effectué parallèlement par le procédé Lehmann-Maquenne (L. M.) et par le procédé au sulfocyanure (S) en employant les réactifs suivants :

Procédé L. M. 20 cc. acide sulfurique à 50 0/0 *(en poids)* plus 5 cc. d'iodure de potassium à 20 0/0, sous forte agitation.

Procédé S. 2 cc. iodure de potassium à 20 0/0, 10 cc. d'acide sulfurique à 20 0/0 *(en volume)*, 10 cc. de sulfocyanure à 20 0/0, en ajoutant les réactifs dans cet ordre et aussi rapidement que possible.

On titre l'iode libéré à l'aide d'une solution N/10 d'hyposulfite de soude en présence d'amidon soluble.

2° Résultats :

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Volume de la solution de SO^4Cu —➤ en cc.	Procédé Maquenne			Procédé au sulfocyanure		
	10	5	2	10	5	2
Résultats en cc. d'hyposulfite N/10...........	16,30	8,25	3,30	16,10	8,10	3,25
	16,40	8,20	3,40	16,15	8,10	3,15
	16,30			16,15		
	16,35			16,10		
Moyenne...............	16,34	8,22	3 35	16,12	8,10	3,2
Calculé en supposant exact le résultat obtenu par 10 cc........	16,34	8,17	3,27	16,12	8,06	3,22

On voit que dans les deux procédés, il y a une bonne proportionnalité entre l'iode libéré et le cuivre mis en œuvre. Mais, s'il était légitime de tabler sur d'aussi petites différences, la proportionnalité serait encore meilleure dans le procédé au sulfocyanure.

On constate cependant que la valeur absolue de deux séries de chiffres diffère légèrement. Quelle est celle qui traduit la teneur réelle en cuivre? L'examen de ce problème sort du cadre que je me suis tracé, mais, *a priori*, il n'y a pas de raison pour préférer un chiffre à l'autre. Il faudrait pour répondre à la question d'une façon précise, partir d'un échantillon de cuivre d'une pureté reconnue.

2° *Comparaison entre les deux méthodes au point de vue du dosage du glucose.*

1° Conditions expérimentales: Chaque expérience a été menée de la façon suivante: Dans une fiole conique, on introduit 10 cc. de liqueur blanche, 10 cc. de liqueur bleue, un volume exactement mesuré (variable) d'une solution de glucose pur à 1 0/0 et un volume d'eau suffisant pour compléter le volume total de 40 cc. La fiole est plongée 7 minutes exactement dans un B.-M. à l'ébullition. Au bout de ce temps, on retire du feu, et on plonge, sans agiter, la fiole dans l'eau froide pendant quelques minutes. Sur le liquide froid, on exécute le titrage dans les conditions données au paragraphe précédent.

2° Résultats :

Glucose en mgr.	Résultats en cc. d'hypo N/10					
	Procédé Maquenne			Procédé au sulfocyanure		
	Résultats	Moyenne	Δ (1)	Résultats	Moyenne	Δ (1)
0	(2)	16,34	0,0	(2)	16,12	0,0
10	13,15 13,25	13,20	**3,14**	12,70 12,85	12,77	**3,35**
20	10,25 10,30 10,15	10,23	**6,11**	9,70 9,80 9,85	9,78	**6,34**
30	7,25 7,20	7,22	**9,12**	6,85 6,90	6,87	**9,25**
40	4,55 4,60	4,57	**11,77**	4,15 4,15	4,15	**11,97**

(1) Δ est la différence entre le dosage du « cuivre total » et le dosage en présence de glucose. Cette différence mesure le cuivre passé à l'état cuivreux.

(2) Les résultats sont ceux du tableau précédent pour 10 cc. de solution SO^4Cu.

Les résultats des colonnes Δ sont exprimés en centimètres cubes de solution d'hyposulfite $n/10$. Dans le tableau ci-dessous, nous les exprimons en *milligrammes de cuivre métallique* afin de pouvoir les comparer avec les chiffres donnés dans les tables de G. Bertrand (1).

(1) G. Bertrand et P. Thomas. Guide pour les manipulations de Chimie biologique, 3e édition Paris 1919, p. 92.

Pour effectuer cette transformation, il suffit de multiplier Δ par *6mgr,36* (PA du cuivre = 63,6).

Glucose en mgr.	Cuivre réduit en *mgr.*		
	Procédé Maquenne	Procédé sulfocyanure	Chiffres de G. Bertrand
10................	19,97	21,30	20,4
20................	38,85	40,32	40,1
30................	58,00	58,83	59,1
40................	74,85	76,12	77,5

On voit que les résultats obtenus par les deux méthodes ne diffèrent pas beaucoup. Il est bien difficile de dire si les résultats d'une méthode sont plus exacts que ceux de l'autre. Cependant, si l'on prend comme terme de comparaison les chiffres de G. Bertrand, on voit que, sauf pour 10 mgr. de glucose, ce sont les résultats de la méthode au sulfocyanure qui sont les plus voisins.

3° *Causes d'erreur.*

Ces résultats, si nettement en contradiction avec ceux de M. Maquenne, montrent à l'évidence que, malgré les apparences, les expériences de M. Maquenne et les miennes n'ont pas été exécutées dans les mêmes conditions.

Après mûr examen, la cause la plus probable de ces divergences me semble être le titre de l'acide employé.

Notre mémoire (avec M. Boutot), énumérant les réactifs nécessaires, porte à propos de l'acide sulfurique « acide sulfurique à 20 0/0 » sans spécifier (ce qui évidemment est regrettable) qu'il s'agit d'acide sulfurique à 20 0/0 en *volume*, c'est-à-dire d'un mélange constitué par 20 cc. d'acide sulfurique pur et de 80 cc. d'eau (1).

Si l'on admet que M. Maquenne a employé une solution d'acide sulfurique à 20 0/0 en poids, ses résultats s'expliquent facilement.

Voici, en effet, quelques résultats obtenus en titrant 10 cc. de notre solution de SO^4Cu en présence de doses variables d'acide :

Acide sulfurique à 20 0/0 (en volume)	5 cc.	6 cc.	7 cc.	10 cc.
	cc	cc	cc	cc
Hypo N/10....................	13,8	15,7	16,0	16,15
	14,6	15,5		

(1) En fait, la solution d'acide sulfurique que nous avons utilisée pour les expériences rapportées dans cette note (solution employée par un de nos collaborateurs dans des expériences en cours dans le laboratoire) contenait même un peu plus de 30 gr. de SO^4H^2 pour 100 cc. de solution.

On voit qu'avec 5 cc. (correspondant à peu près à 10 cc. d'acide sulfurique à 20 0/0 en *poids*) le déficit est considérable.

Cette acidité insuffisante a une autre conséquence. L'iode ne se libère qu'avec une grande lenteur et pour ainsi dire au fur et à mesure que, au cours du dosage, l'hyposulfite l'élimine. Ainsi s'explique la différence de rapidité entre les deux dosages par le procédé Maquenne et par le procédé à l'iodure seul, différence de rapidité sur laquelle M. Maquenne insiste p. 1688. En fait, en opérant avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 en volume, la réaction est aussi rapide dans le procédé au sulfocyanure (et à l'iodure seul) que dans le procédé Maquenne.

Enfin, si l'acidité est suffisante, on peut se contenter, comme nous l'annoncions de 1 cc. d'iodure à 20 0/0 (1) et là encore les résultats contraires de M. Maquenne (p. 1689) peuvent s'expliquer par une acidité insuffisante.

C'est ainsi qu'avec 10 cc. de notre solution de SO^4Cu en opérant dans les conditions du paragraphe 1, comparativement avec 1 cc. et 2 cc. d'iodure à 20 0/0 nous avons eu les résultats suivants :

KI à 20 0/0	1 cc.	2 cc.
	cc	cc
Hypo N/10........	16,20	16,10
	16,15	16,15

Signalons, en terminant, une autre cause d'erreur possible.

J'ai eu entre les mains, depuis notre publication avec M. Boutot, un échantillon de sulfocyanure (assez ancien) qui, dans les conditions du dosage, absorbait des quantités appréciables d'iode (près de $0^{cc},5$ d'iode N/10). Cette observation indique la nécessité de contrôler ce produit par un essai à blanc.

CONCLUSIONS

Les résultats de cette note confirment ceux que M. Boutot et moi avons publiés.

La condamnation du procédé au sulfocyanure que M. Maquenne a cru pouvoir tirer de ses expériences est donc absolument injustifiée et, par conséquent, on peut s'étonner et regretter de voir appliquer à cette méthode le qualificatif (insolite dans les mémoires scientifiques) de « pure fantaisie » (p. 1690).

Je regrette vivement que M. Maquenne n'ait pas songé à me faire part de ses résultats; nous aurions ainsi évité une polémique que, pour ma part, je considère comme terminée.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie biologique.)

(1) Nous aurons, d'ailleurs, l'occasion de montrer prochainement qu'on peut même, dans certaines conditions, supprimer *entièrement* l'iodure.

N° 31. — Sur la composition d'une masse cristalline de sucres formée dans une gelée de groseilles conservée à basse température; par **M. J. A. MULLER** et **Mlle E. PEYTRAL.**

(7.12.1923.)

La gelée dont il s'agit a été préparée dans un chalet du massif du Pelvoux, dans le Briançonnais, à l'altitude de 2100 m.

Au suc des fruits, on a ajouté son poids de sucre blanc raffiné, puis le mélange fut porté à la température d'ébullition modérée qui a été maintenue une vingtaine de minutes. La masse cuite a ensuite été mise dans des pots en verre qui furent conservés pendant deux ans, au chalet, dans une chambre où la température reste inférieure à zéro pendant les six ou sept mois d'hiver; pendant l'été, la température y est montée parfois à 16 ou 17°, mais est restée, en moyenne, bien au-dessous et l'air y est généralement très sec. C'est dans l'un de ces pots, de forme allongée et d'une contenance de 260 gr., que se forma une croûte cristalline, d'environ 3 millimètres d'épaisseur, à la surface de la gelée qui était homogène et assez consistante.

La masse cristalline, après égouttage, fut exprimée entre des doubles de papier à filtrer et desséchée pendant longtemps sous cloche sulfurique. Défalcation faite de 0gr,30 de papier adhérent et séparé par dissolution des corps solubles dans l'eau, la masse cristalline sèche pesait 7gr,96. La solution aqueuse de cette masse fut, après filtration, évaporée dans le vide à sirop épais qu'on traita ensuite par l'alcool absolu jusqu'à ce que le liquide d'épuisement ne précipite plus par refroidissement. Il resta ainsi une partie non dissoute (fraction A); d'autre part, le précipité formé dans le mélange des liquides d'épuisement fournit une seconde fraction (fraction B) et l'évaporation du liquide limpide, décanté, en donna une troisième (fraction C). Après dessiccation vers 70-80°, dans le vide, les masses de ces fractions étaient respectivement égales à 0gr,861, 3gr,874 et 3gr,261.

Fraction A. — La fraction A a été dissoute dans l'eau; cette solution ne donnait qu'un faible précipité avec l'acétate de plomb mais avec le sous-acétate, le précipité était plus aboudant. Après précipitation de la totalité de la solution par ce dernier réactif, non employé en excès, on filtra pour traiter le précipité lavé et délayé dans l'eau par l'hydrogène sulfuré dont l'excès fut éliminé par ébullition dans le vide, à froid; après traitement du résidu par un peu de noir animal pour séparer un peu de sulfure de plomb en pseudo-solution, on filtra et évapora à sec le liquide filtré limpide : on obtint ainsi un résidu pesant 0gr,162.

Le liquide séparé du précipité plombique contenait donc 0gr,861 — 0gr,162 = 0gr,699 de sucres; son volume était égal à 57cc,3 et sa déviation polarimétrique, pour le jaune moyen et sous une épaisseur de 22 centimètres, était, à 17°, égale à 1°4', à droite, moyenne d'un grand nombre de lectures, sensiblement concordantes, faites dans la chambre noire. Après inversion par un dixième en volume d'acide chlorhydrique, la déviation polarimétrique à droite n'était

plus que de 51 minutes sexagésimales d'arc, dans les mêmes conditions, soit 56',1, à la concentration primitive. D'après ce qui précède, la solution contenait 1gr,22 de sucres dans 100 centimètres cubes : le pouvoir rotatoire de ce mélange était donc, pour le jaune moyen, égal à :

$$\alpha_D = \frac{100 \times 1^\circ,067}{2,2 \times 1,22} = 39^\circ,75$$

Après inversion ce pouvoir devenait :

$$\alpha'_D = \frac{100 \times 0^\circ,935}{2,2 \times 1,22} = 34^\circ,84$$

En supposant que le mélange dont il s'agit ne renferme, comme corps actifs, que du lévulose, du saccharose et du glucose, dont les pouvoirs rotatoires, dans les conditions précédentes, sont respectivement -100°, $66^\circ,5$ et 53°, le pouvoir du saccharose devenant, après inversion, $-20^\circ,9$, on a, pour déterminer les proportions x, y, z, de ces sucres dans l'unité de masse de leur mélange, les trois équations suivantes :

$$x + y + z = 1$$
$$-100x + 66,5y + 53z = \alpha_D = 39^\circ,75$$
$$-100x - 20,9y + 53z = \alpha'_D = 34^\circ,84$$

On tire de ces équations :

x (lévulose)............	= 0,092
y (saccharose)..........	= 0,056
z (glucose)..............	= 0,852
	1,000

On vérifia ce résultat en dosant, par la méthode pondérale de Soxhlet, la somme des sucres réducteurs en solution dans les 57cc,3 de liquide sucré. Pour faire ce dosage, on a suivi le mode opératoire indiqué dans le *Précis de Chimie analytique* de J. A. Muller. On trouva ainsi, pour 10 centimètres cubes de liquide, une masse d'oxyde cuivreux correspondant à 0gr,2213 de cuivre qui, d'après la table de Soxhlet, correspond à 0gr,1186 de sucre interverti ou bien à 0gr,1141 de glucose. Or il résulte de l'essai polarimétrique précédent que le liquide sucré contient 0,098 de lévulose pour 0,902 de glucose ou bien 0,196 de sucre interverti pour 0,804 de glucose. La quantité de sucres réducteurs correspondant à 0gr,2213 de cuivre est ainsi égale à :

$$0,1186 \times 0,196 + 0,1141 \times 0,804 = 0^{gr},1150$$

On remarquera qu'à cause de la faible différence qui existe entre les deux nombres 0,1186 et 0,1141, il est inutile, pour obtenir le résultat précédent, de connaître très exactement le rapport entre les proportions de sucre interverti et de glucose.

La quantité de sucres réducteurs en solution dans les 57cc,3 de liquide sucré, contenant 0gr,699 de sucres, est donc égale, d'après le dosage précédent, à 0gr,1150 × 5,73 = 0gr,659 : ce nombre concorde avec celui que donne l'essai polarimétrique, d'après lequel cette proportion est égale à 0gr,699 × (0,092 + 0,852) = 0gr,660.

La fraction A possède donc la composition suivante :

	gr
Lévulose	0,064
Saccharose	0,040
Glucose	0,595
Pectine, gommes, etc	0,162
	0,861

Fraction B. — La fraction B, pesant $3^{gr},874$, a été dissoute dans l'eau et le volume étendu à 100 cc. De ce volume, on préleva $20^{cc},05$ pour les essais préliminaires. On trouva ainsi que cette solution possédait une saveur faiblement sucrée et que 10 cc. titraient $0^{cc},15$ BaO $n/10$ correspondant à 1 milligr. d'acide citrique, enfin qu'avec l'acétate de plomb cette solution donnait un très faible louche qui était un peu plus accentué quand on y ajoutait du sous-acétate, jusqu'à réaction légèrement alcaline. Après avoir prélevé $20^{cc},05$ des 100 cc. de la solution sucrée primitive, on a rincé la pipette ayant servi à faire le prélèvement dans le ballon de 100 cc., puis on a ajouté un peu de sous-acétate au liquide, complété à 100 cc. avec de l'eau et filtré après quelque temps. C'est sur ce liquide filtré, contenant $3^{gr},089$ de sucres, soit $3^{gr},097$ moins $0^{gr},008$ d'acide citrique, qu'on a fait les déterminations suivantes.

Les déviations polarimétriques, déterminées dans les mêmes conditions que celles relatives à la fraction précédente, ont donné :

Avant inversion	2°37′ à droite
Après inversion	1°57 à droite

Ramenée à la concentration avant l'inversion, la déviation après l'inversion devenait égale à 2°8′,7.

On déduit de ces nombres la composition suivante :

Lévulose	0,102
Saccharose	0,079
Glucose	0,819
	1,000

D'autre part, $5^{cc},01$ de la solution sucrée ont donné, — après dilution à moins de 1 0 0 de sucres, — par traitement à la liqueur de Fehling, un précipité d'oxydule correspondant à $0^{gr},2689$ de cuivre, poids qui correspond lui-même à $0^{gr},1459$ de sucre interverti ou à $0^{gr},1397$ de glucose. Par un calcul analogue à celui relatif à la fraction A, on trouve que $5^{cc},01$ de liquide sucré contiennent, avant l'inversion, $0^{gr},1411$ de sucres réducteurs, soit, par unité de masse des sucres :

$$\frac{0^{gr},1411 \times 100^{cc}}{5^{cc},01 \times 3^{gr},089} = 0,912$$

Ce nombre est un peu plus faible que celui déduit des essais polarimétriques, lequel est égal à $0,102 + 0,819 = 0,921$. Cette différence tient probablement à ce fait que la fraction B contient encore une petite quantité d'eau. En admettant, en effet, la présence dans le résidu B, de huit millièmes d'eau, les déterminations polarimétriques conduisent à la composition suivante, par unité de masse

des sucres secs :

	gr
Lévulose	0,100
Saccharose	0,080
Glucose	0,820
	1,000

Dans ce cas, la somme des sucres réducteurs serait donc égale à 0,100 + 0,820 = 0,920, nombre sensiblement égal à celui fourni par la liqueur de Fehling, soit :

$$\frac{0^{gr},1411 \times 100^{cc}}{5^{cc},01 \times 3^{gr},064} = 0,919$$

En admettant donc la présence de huit millièmes d'eau dans la fraction B, sa composition est la suivante :

	gr
Lévlose	0,383
Saccharose	0,307
Glucose	3,142
Eau	0,032
Acide citrique	0,010
	3,874

Fraction C. — Le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique provenant du traitement de la masse primitive par l'alcool absolu et pesant, après dessiccation prolongée dans le vide, vers 80°, $3^{gr},261$, a été dissous dans l'eau et le volume étendu à 100 cc., dont on a prélevé 10 cc. pour faire les essais préliminaires. Cette solution possédait un goût faiblement sucré et donnait avec le sous-acétate de plomb un précipité un peu plus accentué que celle de la fraction B ; $5^{cc},01$ de solutiou titraient $0^{cc},15$ Bao $n/10$ correspondant à $0^{mg},96$ d'acide citrique. La fraction C contenait donc :

$$3,261 - 0,019 = 3^{gr},242 \text{ de sucres}$$

Les 90 cc. de la solutiou restante ont été additionnés d'un peu de sous-acétate de plomb, puis on a complété le volume à 100 cc. avec l'eau de rinçage de la pipette de $5^{cc},01$ ayant servi à prélever le volume précédent. Le liquide filtré contenait ainsi une masse de sucres égale à $3^{gr},242 \times 0,9 = 2^{gr},918$. Ce liquide donnait au polarimètre une déviation de $2°24',7$, en moyenne, à droite ; après inversion par environ 5 0/0 d'acide chlorhydrique fumant, 50 cc. de la solution sucrée primitive occupaient, après refroidissement, un volume de $52^{cc},42$ dont la déviation polarimétrique, à droite, était égale à $1°44'9$, soit $1°50'$ à la concentration primitive. On déduit de ces nombres la composition suivante, par unité de masse du mélange des sucres :

Lévulose	0,110
Saccharose	0,103
Glucose	0,787
	1,000

D'autre part, $5^{cc},01$ de la solution sucrée ont donné, avant inversion, une masse d'oxyde cuivreux correspondant à $0^{gr},2498$ de cuivre, poids qui représente, soit $0^{gr},1347$ de sucre interverti, soit $0^{gr},1293$ de glucose. La masse de sucres réducteurs correspondant à

0gr,2498 de cuivre était donc, d'après la composition précédente, égale à 0gr,1306, soit 2gr,607 sur 100 cc., ce qui donne, par unité de masse des sucres :

$$\frac{2,607}{2,918} = 0,893$$

nombre un peu inférieur à 0,897 donné par l'essai polarimétrique.

En comptant, par unité de masse des sucres, sur 0,110 de lévulose 0,105 de saccharose et 0,785 de glucose, la fraction C était donc ainsi composée :

	gr
Lévulose	0,357
Saccharose	0,340
Glucose	2,545
Acide citrique	0,019
	3,261

Des compositions des fractions A, B, C, on déduit, pour le dépôt cristallin de sucres purs formé dans la gelée de groseilles, dépôt dont la masse est égale à 7gr,773, la composition centésimale suivante :

Lévulose	10,4
Saccharose	8,8
Glucose	80,8
	100,0

Les résultats auxquels on est arrivé dans ce travail suggèrent les réflexions que voici :

D'abord, au point de vue analytique, ces résultats montrent que pour des mélanges de sucres dont les compositions sont voisines de celle indiquée plus haut, l'alcool absolu, ou sensiblement absolu, n'est qu'un médiocre agent de séparation partielle de ces sucres : en effet, les trois fractions en lesquelles on a séparé, à l'aide de ce dissolvant, la masse primitive des sucres à analyser avaient des compositions voisines.

Ensuite, au point de vue pratique, la composition précédente du mélange des sucres indique que la gelée de groseilles, préparée comme il a été dit, contenait surtout du sucre interverti, c'est-à-dire un mélange équimoléculaire de glucose et de lévulose, une partie de ces deux derniers sucres s'étant peu à peu déposée, à l'état cristallisé, à raison de huit molécules environ de glucose pour une de lévulose. La majeure partie du sucre interverti contenu dans la gelée provenait, évidemment, de l'hydrolyse du saccharose ajouté au suc des fruits et cette hydrolyse, — comme le prouve la petite quantité de saccharose trouvée dans le mélange des sucres qui se sont cristallisés, — a dû être très avancée, malgré la faible durée de la coction du mélange, à une pression où l'eau bout à 93°, et la basse température moyenne à laquelle la gelée a ensuite été conservée.

Il résulte enfin de ces dernières considérations que le fait de ne trouver, dans une gelée de groseille, que de faibles quantités de saccharose ne prouve nullement que cette gelée n'a pas été préparée dans des conditions normales, c'est-à-dire en employant poids égaux de suc des fruits et de saccharose.

L'ASPECT CHIMIQUE
DE
LA THÉORIE DES QUANTA
ET LA THERMODYNAMIQUE
DES RÉACTIONS PHOTOCHIMIQUES

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)

Par M. Daniel BERTHELOT
Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté de Pharmacie.

PREMIÈRE PARTIE

CONTRASTE APPARENT ENTRE LA CONTINUITÉ DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES ET LA DISCONTINUITÉ DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

Les problèmes relatifs à la continuité et à la discontinuité dans les phénomènes naturels sont presque aussi anciens que la spéculation philosophique et que la recherche scientifique.

Dans le domaine de la matière, les hypothèses atomiques, dont il était réservé aux chimistes du XIXe siècle de montrer toute la fécondité, ont déjà été formulées par Leucippe, Démocrite, Épicure, et se trouvent exposées avec une rare vigueur dans le célèbre poème de Lucrèce, *De natura rerum.*

Dans le domaine de l'énergie, dont les modalités sont plus difficiles à distinguer pour nos sens et dont l'exploration méthodique date de cent ans à peine, les physiciens ont été plus longs à trouver la voie. Mais depuis une quinzaine d'années a paru, à l'occasion de l'étude de l'énergie radiante, une doctrine nouvelle, *la théorie des quanta*, que ses fondateurs eux-mêmes se sont plu à taxer à l'envi d'étrange, de bizarre, de paradoxale. De telles appréciations me paraissent tenir aux habitudes d'esprit de ceux-ci, qui étaient surtout des mathématiciens et des physiciens habitués à porter leur attention sur la continuité des fonctions et des phénomènes. Et je crois, au contraire, que l'incontestable fécondité de cette belle théorie tient à ce qu'elle est moins paradoxale qu'on ne l'a dit; à ce que, loin de briser les cadres bien établis de l'éner-

gétique, elle y trouve sa place toute marquée; à ce qu'elle introduit enfin dans certaines branches de la physique des considérations depuis longtemps familières aux chimistes et qui ne sont en définitive que des conséquences de la structure atomique de la matière.

Tous ceux qui avaient l'occasion, il y a une trentaine d'années à peine, de feuilleter successivement des revues ou des traités de physique et de chimie, ne pouvaient manquer d'être frappés d'un contraste profond. Tandis que les mémoires de physique brillaient par une profusion de formules et d'équations, cet appareil mathémathique était, sinon absent, du moins singulièrement réduit dans les mémoires de chimie.

On a dit que le degré d'avancement d'une science peut se mesurer à la part de mathématiques qu'elle renferme. Il ne faudrait pas exagérer. Chaque science a ses méthodes et ses disciplines propres. Certaines branches de la médecine, de la microbiologie, l'étude des maladies contagieuses, des toxines et des antitoxines sont arrivées à une haute perfection au moyen de techniques de coloration, de fixation, de floculation où le calcul ne joue pas grand rôle.

En chimie, l'emploi de la balance a donné, depuis longtemps, à une partie de cette science, un caractère numérique qui trouve sa traduction dans les équations chimiques, sans nécessiter le recours aux mathématiques supérieures.

Aussi le contraste entre les mémoires de physique et de chimie dont je parlais à l'instant ne me paraît-il pas résider à proprement parler dans l'emploi pour la première branche de *formules quantitatives*, et pour la seconde de simples *descriptions qualitatives*, mais plutôt dans le caractère même de ces formules. On peut dire que pendant longtemps *la chimie fit surtout appel au calcul arithmétique*; *la physique au calcul différentiel*. Or, le premier est particulièrement adopté à l'étude des phénomènes *discontinus* et le second à l'étude des phénomènes *continus*. Continuité d'une part, discontinuité de l'autre, voilà, semble-t-il, la différence essentielle de ces deux disciplines.

Le courant qui a porté les physiciens à représenter les phénomènes de la nature par des équations différentielles n'est pas très ancien; il ne remonte pas plus loin que les premières années du XVIII[e] siècle, et, historiquement, la notion de vitesse qui est liée à l'étude du mouvement en a été l'un des points de départ, celui qu'a utilisé Newton dans sa théorie des fluxions.

Aujourd'hui encore, il n'est pas de procédé plus simple pour comprendre la signification physique de certains symboles mathématiques fondamentaux que de répéter les raisonnements élémentaires que firent à ce sujet, avant l'invention du calcul infinitésimal, les contemporains de Galilée et de Descartes.

Un mobile animé d'une vitesse constante v parcourt en un temps t un espace e :

$$e = vt \qquad (1)$$

L'espace peut donc être mesuré par la surface du rectangle dont les côtés sont v et t.

Qu'arrive-t-il si le mouvement, au lieu d'être uniforme, est uniformément accéléré? La vitesse croit proportionnellement au temps :

$$v = \gamma t \tag{2}$$

Comment trouver l'espace parcouru au bout du temps t puisque la vitesse varie? On ramène ce cas au précédent en supposant que la vitesse, au lieu de croître d'une manière continue, croît par saccades. Soient deux axes rectangulaires, portons les temps t, en abcisses, les vitesses v en ordonnées. L'équation (2) est celle de la droite OM qui passe par l'origine (*fig.* 1). Divisons le temps en une

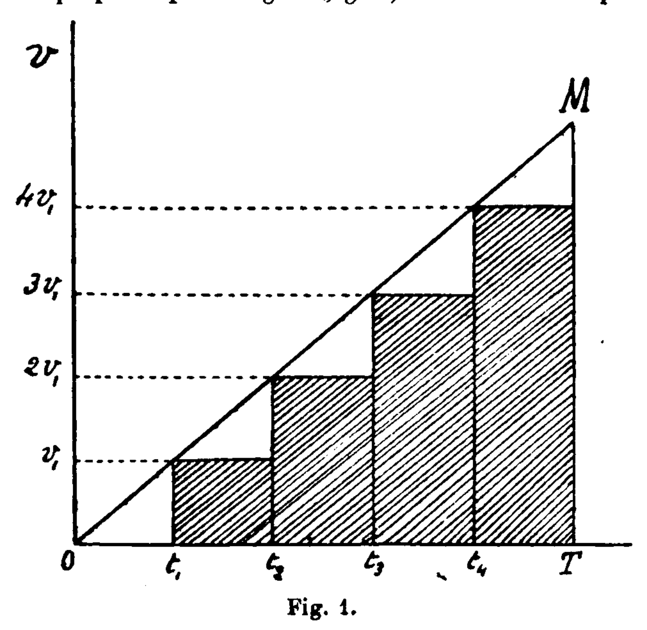


Fig. 1.

série d'intervalles égaux indiqués par les points t_1, t_2, t_3, t_4 ; aux instants correspondants, les vitesses du mobile seront $v_1, 2v_1, 3v_1, 4v_1$.

Au temps 0 le mobile a une vitesse 0. Supposons qu'il en soit de même jusqu'au temps t_1 ; pendant le premier intervalle le mobile parcourt un espace nul. A l'instant t_1, supposons que la vitesse passe brusquement à la valeur v_1 et reste uniforme jusqu'à l'instant t_2.

Durant l'intervalle du temps (t_2-t_1) le mobile parcourra l'espace $v_1(t_2-t_1)$. A cet instant t_2, supposons que la vitesse passe à la valeur $2v_1$ et reste uniforme jusqu'à l'instant t_3. Durant l'intervalle (t_3-t_2) le mobile parcourra l'espace $2v_1\,(t_3-t_2)$.

En définitive l'espace porcouru pendant le temps t sera exprimé par la somme :

$$e = v_1(t_2 - t_1) + 2v_1(t_3 - t_2) + 3v_1(t_4 - t_3) + \ldots$$

$$e = \sum v_1(t_2 - t_1) \tag{3}$$

Cet espace est représenté géométriquement par la somme des aires des rectangles hachés sur la figure.

Nous avons remplacé la droite $v = \gamma t$ par un escalier dont les marches successives ont des hauteurs égales v_1.

L'insuffisance de ce raisonnement saute aux yeux. Il est clair que la vitesse n'a pas passé subitement de o à v, puis de v_1 à $2v_1$ elle a crû progressivement.

Nous aurions pu prendre des marches de hauteur plus petite, ce qui serait revenu à diviser le temps en intervalles plus courts. Au lieu, par exemple, de supposer le mouvement constant pendant 1/10 de seconde, on peut le supposer constant pendant 1/20, et ainsi de suite.

Plus on diminue la hauteur des marches, plus la somme des rectangles se rapproche de l'aire du triangle OMT. A la limite, elle se confond avec elle :

$$e = \lim \sum v_1(t_2 - t_1) = \frac{\mathrm{MT} \times \mathrm{OT}}{2} = \frac{\gamma t \times t}{2} = \frac{1}{2}\gamma t^2 .$$

L'opération ainsi effectuée constitue la plus simple des intégrations et cet exemple montre bien par quel mécanisme, dans le cas précédent, on passe de la somme exprimé par l'équation (3) à l'intégrale :

$$e = \int v dt = \int \gamma t dt = \frac{1}{2}\gamma t^2 \qquad (4)$$

Quelle est l'hypothèse qui se trouve à la base de ce calcul? C'est qu'on peut faire décroître indéfiniment la hauteur des marches de la figure 1 de manière à remplacer l'escalier par une rampe continue. A cette condition seulement le phénomène est continu et peut être représenté par une équation différentielle.

A cet égard les raisonnements des fondateurs du calcul différentiel ont souvent manqué de rigueur. Pour Leibniz, un grain de sable était infiniment petit vis-à-vis du globe terrestre. Il était réservé à Cauchy et à ses successeurs d'introduire dans ce calcul la rigueur indispensable. Pour qu'une grandeur puisse être regardée comme infiniment petite, il est indispensable : 1° qu'elle soit *variable*; 2° qu'elle puisse décroître au-dessous de toute limite. Une quantité *fixe* n'est jamais un infiniment petit.

Dans l'exemple de la figure 1, s'il n'est pas permis de diminuer indéfiniment la hauteur de la marche, si celle-ci conserve une valeur fixe l'emploi du calcul infinitésimal cesse d'être légitime. On n'a pas le droit de remplacer la somme (3) par l'intégrale (4). Nous verrons tout à l'heure que c'est justement là l'hypothèse que Planck a dû adopter pour représenter la distribution de l'énergie dans le spectre et que c'est cette hypothèse qui a donné naissance à la théorie des quanta.

Ce caractère de continuité, les physiciens ont cru le retrouver partout dans la nature, soit qu'il y existe réellement; soit, comme on tend à le croire aujourd'hui en bien des cas, qu'il soit une

simple illusion due à l'extrême différence de grandeur entre les phénomènes élémentaires et les procédés d'observation dont nous disposons. Quoiqu'il en soit, les physiciens ont pris l'habitude de représenter tous les phénomènes par des équations différentielles; et l'un des plus fameux, Henri Poincaré, déclarait sentencieusement que « pour le savant la nature n'est qu'un vaste système d'équations différentielles » et que telle est la représentation la plus satisfaisante que nous puissions en donner.

Tandis que les physiciens imaginaient une représentation des phénomènes et développaient avec succès des modes de calcul fondés sur l'hypothèse de la continuité, les chimistes s'orientaient dans un sens différent et, à bien des égards, opposé.

Dès qu'ils procédèrent à des mesures exactes, l'analyse chimique, soit en poids, soit eu volume, les mit en présence de la discontinuité.

On constata, par exemple, que le carbone donne avec l'oxygène deux combinaisons, l'une dans laquelle 12 gr. de carbone se combinent à 16 gr. d'oxygène, l'autre dans laquelle 12 gr. de carbone se combinent à 32 gr. d'oxygène. La série des 6 composés oxygénés de l'azote est encore plus typique, puisque l'on voit 28 gr. d'azote se combiner à 16 gr., 32 gr., 48 gr., 64 gr., 80 gr., 96 gr. d'oxygène. Si on compare les volumes gazeux au lieu des poids, la loi de Gay-Lussac fait ressortir des rapports encore plus simples : 2 volumes d'azote se combinent à 1 volume, 2 volumes, 3 volumes, 4 volumes, 5 volumes ou 6 volumes d'oxygène, mais jamais à un nombre fractionnaire tel que 1 volume 1/2 ou 2 volumes 3/4. Ces combinaisons par sauts suggèrent invinciblement l'hypothèse de la structure discontinue ou atomique de la matière.

Ainsi, physiciens et chimistes, par une généralisation presque fatale, ont été amenés à porter leur attention, les premiers, sur l'aspect continu des phénomènes, les seconds sur l'aspect discontinu. Ils ont pris l'habitude de parler un langage différent et ont souvent cessé de s'entendre.

Cependant l'expérience a fait craquer des cadres trop étroits. Les chimistes, les premiers, ont été amenés, il y a une soixantaine d'années, à introduire la continuité dans leurs formules par l'étude des équilibres chimiques. Les physiciens ont tardé plus longtemps; ils ont découvert la discontinuité il y a une quinzaine d'années, avec la théorie des quanta, non sans une vive surprise; mais ils sont en traiu de rattraper le temps perdu.

En chimie, l'antagonisme entre la continuité et la discontinuité avait éclaté dès le début du XIXe siècle, lors de la célèbre controverse de Bertholiet et de Proust. Le premier, qui étudiait les phénomènes d'équilibre fut entraîné par la logique de ses raisonnements à nier la loi des proportions définies. Comme les analyses les plus précises en prouvèrent l'exactitude, les chimistes, par un excès inverse, rejetèrent entièrement les vues de Berthollet. Il fallut les classiques études de Marcellin Berthelot sur l'éthérification et celles de H. Sainte-Claire-Deville et de son école sur la dissociation, pour réintroduire en chimie la notion des variations continues et des équilibres réversibles. Il eu résulta immédiate-

ment la possibilité d'appliquer à ces phénomènes les équations différentielles usitées en physique. La netteté des résultats obtenus par Marcellin Berthelot sur l'éthérification lui permit de représenter les phénomènes par l'équation :

$$\frac{dy}{dx} = K\left(1 - \frac{y}{l}\right)^2 \qquad (5)$$

« Notre équation, dit-il dans son mémoire de 1862, intitulé *Essai d'une théorie sur la formation des éthers*, exprime que la quantité d'éther produite à chaque instant est proportionnelle au produit des masses actives qui sont en présence (1) ».

On reconnaît là le principe et l'expression mathématique de la loi dite « *loi d'action des masses* » qui régit les équilibres chimiques en milieu homogène.

Il n'est pas inutile de remarquer que ces lignes ont été écrites deux ans avant le premier travail de Guldberg et Waage sur le même sujet, travail qui, comme l'ont indiqué les auteurs, est inspiré directement des recherches et des idées précédentes. On l'oublie trop souvent.

Les recherches de Sainte-Claire Deville et de son école sur la dissociation permirent de même, en assimilant les tensions de dissociation aux tensions de vapeurs saturées, d'appliquer, dès 1871, à la variation des équilibres chimiques hétérogènes avec la température, l'équation différentielle de Clapeyron, dont l'extraordinaire fécondité dans les phénomènes les plus variés devait être montrée par Gibbs et par Le Chatelier.

Mais la faculté ainsi donnée de représenter l'aspect continu d'un grand nombre de réactions chimiques, celles qui se rapportent aux états d'équilibre, fit parfois perdre de vue le fait qu'un non moins grand nombre d'autres se présentent sous un aspect discontinu.

M. Berthelot, bien qu'il eût, à propos de l'éthérification, énoncé la loi d'action des masses, et montré le genre de symboles mathématiques qui convenaient dans ce cas, avait un sentiment trop profond des réalités chimiques pour ne pas sentir la nécessité d'avoir recours à d'autres types de formules pour les phénomènes discontinus et de réagir contre les excès de certains protagonistes intempérants de la thermodynamique.

« Les mathématiciens, écrivait-il (2), font un bloc incohérent de l'ensemble des phénomènes tant physiques que chimiques. Et pour les plier de gré ou de force à leurs formules, ils supposent partout la réversibilité et la continuité, qui sont en contradiction formelle avec un grand nombre de phénomènes chimiques, et même, par essence, avec le principe des proportions définies. » Il répétait souvent qu'on serait amené non seulement en chimie, mais en physique même, à introduire à côté des équations différentielles, employées par le calcul infinitésimal, qui est la science du continu,

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1862 (3), t. 66, p. 111.

(2) Emile JUNGFLEISCH, Notice sur la vie et les travaux de Marcellin Berthelot, *Bull. Soc. Chim.*, 1913, p. 102.

les raisonnements et les symboles usités par l'arithmétique, qui est la science du discontinu.

Cette évolution se dessine en ce moment sous nos yeux dans le sens où il l'avait prévue; mais elle ne s'est pas produite par la voie naturelle que je viens d'indiquer. On n'a pas vu simplement que, puisque la loi des proportions définies entraîne la discontinuité des phénomènes chimiques et l'existence des atomes, cette discontinuité devait nécessairement se refléter dans les lois physiques, car c'est là, je le ferai voir plus loin, ce qu'il y a au fond de la théorie des quanta. C'est par une voie bien plus détournée qu'on est arrivé à ce résultat : ce qui montre que si, suivant un axiome cher aux savants des siècles précédents « la nature procède par les voies les plus aisées » les hommes ne font pas toujours de même.

Si cet aspect discontinu des phénomènes a pu rester si longtemps caché aux physiciens que beaucoup avaient tendance à le méconnaître, c'est que, dans la plupart des cas, en raison de l'extrême petitesse des molécules, de leur nombre prodigieux, de la rapidité de leurs mouvements, nous ne saisissons leurs propriétés individuelles ni dans l'espace, ni dans le temps; nous ne percevons que des effets moyens dans lesquels les irrégularités ont été effacées par le jeu de la loi des grands nombres. Ainsi, la pression des gaz est attribuée par la théorie cinétique aux chocs des molécules contre les parois, mais comme nous ne pouvons mesurer séparément les chocs ni sur une portion de paroi suffisamment petite, ni pendant un temps suffisamment court, nous ne percevons en définitive qu'une résultante statistique : c'est cette résultante que nous nommons la pression.

De même la température est une notion statistique qui n'a de sens que dans un système composé d'un nombre immense d'éléments; le principe de Carnot qui est une des lois les plus générales de la physique n'est plus regardé, aujourd'hui, que comme une vérité statistique qui n'aurait aucun sens pour des observateurs dont la taille serait comparable à celle des molécules. Sous la forme profonde que lui a donnée Boltzmann « l'entropie est proportionnelle au logarithme de la probabilité », il se présente comme une illustration de la loi des grands nombres et du calcul des probabilités.

Le cas de la combinaison chimique et de la loi des proportions multiples, dans lequel la discontinuité élémentaire se conserve rigoureusement dans l'effet résultant, est donc exceptionnel. Il n'est pas le seul : la cristallographie présente des exemples analogues. Mais il offre une telle netteté qu'il a imposé depuis longtemps aux chimistes la conception atomique dont les physiciens commencent seulement à développer dans leur sphère les multiples conséquences.

DEUXIÈME PARTIE

ORIGINE HISTORIQUE DE LA THÉORIE DES QUANTA.

Si la théorie des quanta a paru surprenante, c'est qu'elle s'est introduite dans la science par la petite porte, à la suite de l'heureux hasard de calcul qui permit à Planck de mettre la main sur le facteur de discontinuité *h* dont l'importance s'est révélée de plus en plus grande sans que sa signification physique fut mieux éclaircie.

Il y fut amené en cherchant à représenter par une formule exacte la distribution de l'énergie dans le spectre. Lorsqu'on fait tomber un faisceau étroit de lumière solaire sur un réseau, on obtient un spectre normal, dont les radiations sont séparées proportionnellement à leur longueur d'onde. Si on promène dans ce spectre la fente d'une pile thermoélectrique ou d'un bolomètre, les indications de l'instrument permettent d'obtenir l'énergie rayonnée en chaque point. En portant en abcisses les longueurs d'onde, en ordonnées les énergies, on obtient la courbe de répartition de l'énergie dans le spectre.

Dans le cas du soleil, par exemple, on obtient une courbe en cloche dissymétrique, dont les ordonnées, très petites du côté des courtes longueurs d'onde (ultra-violet et violet) croissent rapidement pour atteindre un maximum dans le jaune, puis diminuent vers le rouge et se prolongent très loin dans l'infra-rouge. C'est une allure analogue à celle de certaines chaînes de montagne qui possèdent un versant abrupt d'un côté et un versant en pente douce de l'autre.

On pourrait de même déterminer expérimentalement les courbes d'énergie spectrale de l'arc électrique, d'un bec de gaz, etc. Leur allure générale serait la même; mais le maximum diminue avec la température de la source en même temps qu'il se déplace vers le rouge.

Pour arriver à des résultats nets, on compare les courbes d'énergie du corps noir ou radiateur intégral à diverses températures. Que faut-il entendre par-là?

Lorsqu'on regarde au spectroscope, d'une part un solide ou un liquide incandescent, d'autre part une vapeur incandescente, on remarque une différence essentielle : le spectre des solides ou des liquides est continu; le spectre des gaz ou vapeurs est discontinu.

A quoi tient ce contraste? Les molécules gazeuses étant éloignées les unes des autres, leurs chocs sont relativement rares; chacune vibre pour son propre compte; le spectre est formé d'une multitude de raies distinctes et fines, caractéristiques des éléments chimiques. Si l'on comprime les gaz, les molécules se rapprochent, leurs chocs deviennent plus nombreux, les raies s'élargissent. Dans les gaz très comprimés, dans les solides, dans les liquides, ces chocs sont devenus si nombreux que toutes les raies sont confondues. Le spectre est continu et le même pour tous les corps. On aboutit à un régime unique de distribution d'énergie.

Les lois générales indépendantes de la nature des corps sont rares en physique. Toutes les fois qu'on en trouve une, l'histoire de la science montre qu'elle est fort importante.

En étudiant les courbes d'énergie spectrale des divers corps solides, on constate qu'elles sont sensiblement les mêmes aux mêmes températures.

Toutefois, l'identité n'est jamais complète. Aussi, a-t-on imaginé, pour développer la théorie, un corps idéal que l'on appelle le radiateur intégral, ou radiateur parfait, ou corps noir. L'origine de cette dernière dénomination qui paraît d'abord un peu bizarre est la suivante. Au voisinage de la température ordinaire, Melloni et ses successeurs ont remarqué qu'une plaque couverte de noir de fumée absorbe la totalité des radiations qui tombent sur elle. Dès lors, si nous la plaçons dans une enceinte à température uniforme, c'est-à-dire en équilibre thermique, elle émettra en raison de l'égalité des pouvoirs émissif et absorbant, la totalité des radiations correspondant à cette température. De là vient l'usage de désigner le *radiateur parfait* sous le nom de *corps noir*.

Par suite, l'émission du radiateur intégral représente à chaque température la distribution typique d'énergie en fonction de la longueur d'onde, la même pour tous les corps.

On réalise très simplement le corps noir, en chauffant une enceinte close, à une température uniforme, en perçant dans une des parois un petit orifice, et en visant du dehors le rayonnement émané de la paroi opposée.

Dans la pratique on retrouve sensiblement le rayonnement du corps noir avec de simples cavités telles que le cratère du charbon négatif de l'arc électrique. Il en est même ainsi pour nombre de corps rayonnant librement dans l'espace. Les courbes du soleil, supposées ramenées aux limites de l'atmosphère, se rapprochent beaucoup de la courbe théorique du radiateur parfait dont la température serait 6000°.

Il en est du corps noir comme du gaz parfait. C'est un étalon de comparaison idéal dont les corps réels se rapprochent plus ou moins. Il n'existe pas de gaz parfait, mais il existe nombre de gaz qui en diffèrent à peine dans de larges intervalles de température. De même, il n'est pas de radiateur parfait (en dehors du four percé d'un trou); mais beaucoup de corps incandescents s'en rapprochent dans des régions étendues du spectre et dans de grands intervalles de température, tout en possédant dans d'autres domaines une émission sélective, c'est-à-dire ne rayonnant qu'une partie des vibrations qu'émettrait le radiateur parfait.

La figure ci-jointe donne quelques-unes de ces courbes relevées par expérience à diverses températures. En abcisses on a porté les longueurs d'onde λ; en ordonnées les puissances rayonnées sous forme de radiations de longueurs d'onde comprises entre λ et $(\lambda + d\lambda)$. En partant des courtes longueurs d'onde, ces courbes s'élèvent jusqu'au maximum, puis redescendent plus lentement. On remarque également que le maximum des courbes se déplace vers la région des courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire du rouge au violet, quand la température s'élève, c'est ce qu'ont reconnu suc-

cessivement Desains, Curie, Langley, Lummer. Le physicien Wien a trouvé, par la théorie, la loi de ce déplacement (loi du déplace-

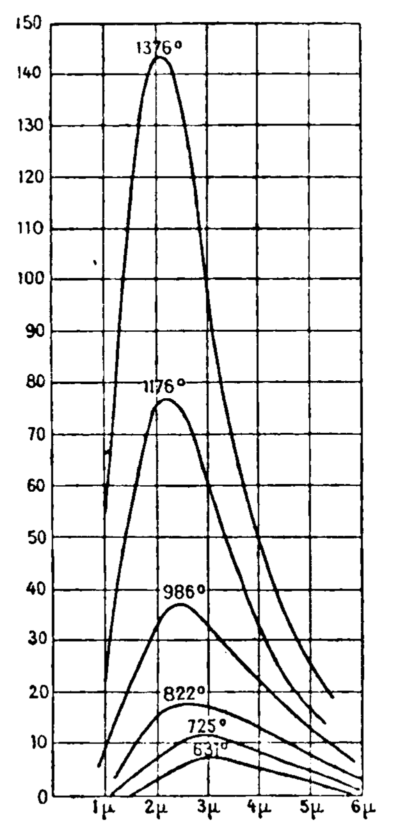


Fig. 2. — Répartition de l'énergie dans le spectre du radiateur parfait.

ment des couleurs). La longueur d'onde λ de l'ordonnée maxima varie en raison inverse de la température absolue T :

$$\lambda_0 T_0 = \lambda_1 T_1 \qquad (6)$$

ou, ce qui revient au même, la fréquence vibratoire N de cette ordonnée maxima (laquelle est, par définition, en raison inverse de la longueur d'onde) varie proportionnellement à la température absolue :

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{T_0}{T_1} \qquad (7)$$

L'uniformité des courbes des solides incandescents paraissant due à une égalisation statistique produite par la multiplicité des chocs, on a cherché à les retrouver au moyen de quelques hypothèses simples et au moyen des lois des grands nombres.

De telles tentatives paraissaient d'autant plus indiquées que les courbes précédentes offrent l'allure caractéristique des lois statistiques, découverte par le mathématicien belge Quételet. Il en a donné un exemple classique pour la taille des conscrits. Si l'on classe les conscrits en groupes successifs de 2 cm. en 2 cm., par exemple : dans un pays où la taille moyenne sera de 1 m. 65, nous trouverons que le groupe entre 1 m. 64 et 1 m. 66 est le plus nombreux; ensuite viendront les groupes des hommes immédiatement plus grands entre 1 m. 66 et 1 m. 68, ou immédiatement plus petits, entre 1 m. 62 et 1 m. 64; puis les nombres iront en diminuant de part et d'autre de la taille moyenne. Si donc on porte en abcisses les tailles des hommes, en ordonnées le nombre d'hommes de chaque groupe, on obtiendra une courbe en cloche, dite courbe de Quételet.

On trouve, en physique, des courbes analogues dans tous les phénomènes d'ordre statistique. A ce type appartiennent les courbes de l'énergie selon la longueur d'onde.

Le physicien russe Michelson appliqua le premier à ce problème les lois de la mécanique statistique. Il fut suivi par beaucoup d'autres jusqu'au jour où Planck aboutit au succès au moyen d'une hypothèse qui rompait avec tous les errements anciens.

Pour expliquer l'équilibre de température qui s'établit pour toutes les radiations entre tous les corps d'une enceinte close, on imagine celle-ci remplie de résonateurs (appelés encore vibrateurs ou oscillateurs) ayant chacun une période propre et capable aussi bien d'émettre des radiations que de les absorber par résonance.

Pour obtenir la distribution de l'énergie dans le spectre (composition du rayonnement noir à une température donnée) il faut calculer comment l'énergie se répartira entre les résonateurs.

Ces résonateurs, en équilibre avec le rayonnement, se trouvent également en équilibre en raison des chocs avec les molécules gazeuses qui sont dans l'enceinte close. L'énergie de vibration est donc la même que l'énergie des chocs que l'on connaît par les formules de la théorie cinétique. Telle est la voie assez inattendue par laquelle s'introduisent, dans les formules de radiation du corps noir, les constantes de la théorie des gaz, à savoir la constante R des gaz parfaits, et le nombre dit d'Avogadro $n = 61 \times 10^{22}$ (nombre de molécules vraies contenu dans une molécule gramme de gaz parfait supposé dans les conditions normales de température et de pression).

Le calcul fut mené à bien par lord Rayleigh et Jeans, en partant des formules de la mécanique classique, basées sur la notion de continuité, et notamment du principe de l'équipartition de l'énergie. Ils arrivèrent à une courbe (marquée en pointillé sur la fig. 3) qui s'accorde bien avec l'expérience pour les basses fréquences (infra-rouge) mais qui s'en écarte totalement pour les hautes fréquences (ultra-violet). Leur courbe, en effet, ne présente pas de maximum, l'ordonnée croît indéfiniment quand on s'avance vers les courtes longueurs d'onde, ce qui entraînerait la conséquence contraire à l'expérience que toute l'énergie de l'enceinte devrait se concentrer vers les courtes longueurs d'onde.

C'est pour échapper à cette contradiction que Planck eut, en 1906, l'idée hardie de renoncer aux hypothèses de continuité admises par la mécanique classique.

Pour calculer dans les courbes des figures 2 et 3 relatives à une température donnée l'énergie qui correspond à une fréquence

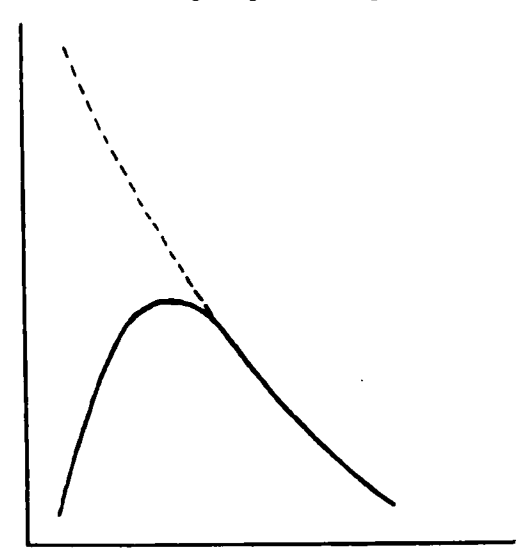


Fig. 3. — Comparaison de la courbe d'énergie du corps noir à une température donnée avec la courbe calculée par Rayleigh-Jeans d'après les lois de la mécanique classique.

déterminée, il faut évaluer le nombre de résonateurs qui entrent en vibration.

Portons en ordonnées l'énergie E des résonateurs, en abcisses le nombre M de résonateurs en vibration dont l'énergie est inférieure à une valeur donnée E. Désignons par M_0 le nombre d'atomes par atome-gramme. Les molécules de gaz devant se trouver, par suite des chocs, en équilibre statistique avec les oscillateurs, la répartition de l'énergie entre les oscillateurs se fait, suivant une formule donnée par Maxwell, autour de la valeur moyenne correspondant à la température des corps. C'est une formule exponentielle :

$$M = M_0\left(1 - e^{-\frac{E}{E_0}}\right) \qquad (8)$$

Prenons sur l'axe des ordonnées (*fig.* 4) une série de points équidestants représentant des échelons égaux d'énergie ε, 2ε, 3ε, 4ε... et par ces points menons des parallèles à l'axe des abcisses, elles coupent la courbe de Maxwell en une série de points dont nous appellerons les abcisses M_1, M_2, M_3, M_4,... :

Autrement dit, il existe M_1 résonateurs dont l'énergie est inférieure à ε, M_2 résonateurs dont l'énergie est inférieure à 2ε, etc.

Si l'on suppose que l'on fasse décroître indéfiniment la valeur de

l'échelon d'énergie ε, conformément aux habitudes du calcul différentiel, les points ayant pour abcisses M_1 M_2 M_3... se trouveront décrire la courbe de Maxwell. Il en serait ainsi si, comme on l'ad-

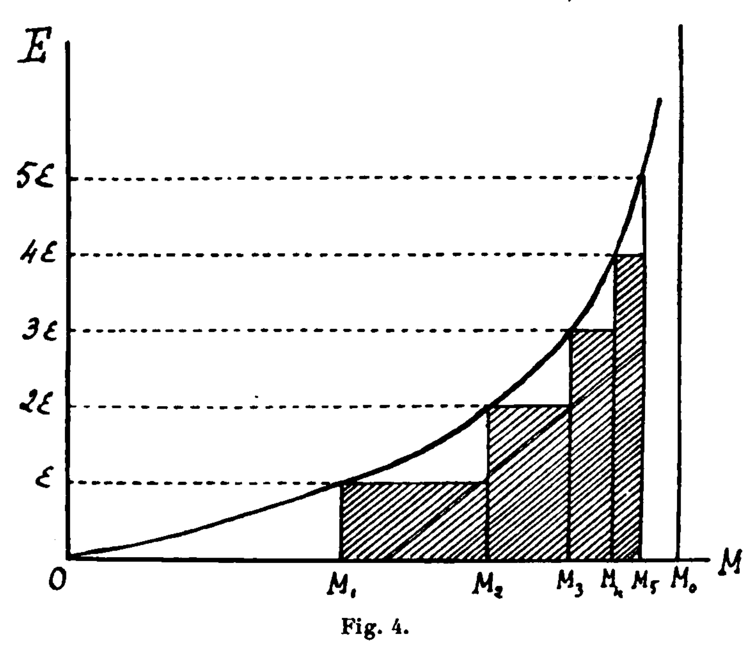


Fig. 4.

mettait jusqu'ici, les énergies (ou si l'on préfère les vitesses) des molécules croissaient d'une manière continue et sans saccades.

L'énergie totale des résonateurs serait représentée par l'aire comprise entre la courbe de Maxwell, l'axe des abcisses et l'ordonnée M_0, c'est-à-dire par l'intégrale :

$$\int_0^{M_0} E\,dM = M_0 E_0 \tag{9}$$

$M_0 E_0$ représentent l'énergie du système, est égal à RT.

Ce calcul mène à la courbe de distribution de Rayleigh-Jeans, qui n'a pas de maximum, toute l'énergie de l'enceinte close se concentrant dans les courtes longueurs d'onde.

Pour échapper à cette contradiction avec l'expérience, Planck eut l'idée de remplacer la courbe continue de Maxwell par un escalier formé de marches d'égale hauteur ε, dont les sommets sont placés sur la courbe de Maxwell. Ceci revient à supposer que les énergies des résonateurs croissent par saccades en prenant les valeurs ε, 2ε, 3ε. 4ε... L'énergie passe subitement de O à ε, reste stationnaire, saute brusquement de ε à 2ε, etc. En menant les parallèles à l'axe des ordonnées on trouve le nombre M_1 des résonateurs dont l'énergie est inférieure à ε, le nombre M_2, des résonateurs dont l'énergie est inférieure à 2ε, etc. Le nombre des résonateurs qui entrent en vibration croît donc également par sauts, par saccades.

En particulier, tant que l'énergie est trop petite, c'est-à-dire inférieure à ε, aucun résonateur n'entre en branle. Finalement, l'énergie totale est égale à la somme des rectangles hachés :

$$\sum \varepsilon(M_2 - M_1) = \varepsilon(M_2 - M_1) + 2\varepsilon(M_3 - M_2) + 3\varepsilon(M_4 - M_3) + \ldots$$
$$= \varepsilon M_0 \left(e^{-\frac{\varepsilon}{E_0}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{E_0}} + \ldots\right) = \frac{\varepsilon M_0}{e^{\frac{\varepsilon}{E_0}} - 1} \qquad (10)$$

La différence entre la surface représentée par l'intégrale (9) et la surface représentée par la somme (10) est évidemment égale, d'après la figure (4), à la somme des triangles non hachés compris entre la courbe exponentielle de Maxwell et l'escalier de Planck. Elle est d'autant plus petite que la hauteur ε de la marche est plus faible. Elle s'annulerait si cette hauteur devenait infiniment petite : mais c'est précisément ce qui ne peut arriver, puisqu'il s'agit d'une grandeur atomique qui est fixe et puisque seule une grandeur variable peut devenir infiniment petite.

Un point fort important à remarquer est le suivant. Tant que l'énergie n'atteint pas la valeur minima ε, *aucun résonateur n'entre en action.*

Les physiologistes ont constaté depuis longtemps que pour produire une sensation, il faut qu'une excitation ait une valeur finie ε. Si l'excitation est inférieure à ε, l'organisme ne répond pas. Autrement dit, il existe un *seuil de la sensation.*

La théorie des quanta vient donc bien curieusement à l'appui de la doctrine pénétrante de Jagadish Chandra Bose sur l'*identité des lois de réponse de la matière brute et de la matière vivante aux excitations extérieures* (phénomènes de mémoire, d'hérédité, de fatigue, de tétanisation, etc.).

Le fait qu'il faille une valeur minima de l'énergie pour faire vibrer un oscillateur et qu'au-dessous de cette valeur l'effet produit soit strictement nul, a permis en particulier de rendre compte de la diminution des chaleurs spécifiques aux basses températures : phénomène très imprévu, révélé par l'expérience au cours du dernier tiers de siècle. Cette explication a été, après celle du rayonnement du corps noir, le second grand succès de la doctrine des quanta de Planck.

Au point de vue philosophique, cette doctrine remet en question telles assertions qui, aux yeux des fondateurs du calcul infinitésimal et des contemporains de Laplace, avaient presque pris rang de vérités démontrées ; telle l'assertion célèbre : « Il suffit de lever le poing sur la terre pour changer l'intensité de la gravitation dans Sirius ».

Le calcul ainsi mené conduit, pour la distribution d'énergie dans le spectre, à une courbe en cloche qui a bien la forme des courbes expérimentales des figures 2 et 3 les représente fidèlement et passe comme elles par un maximum. En empruntant à l'expérience la valeur de ce maximum, on fixe la hauteur ε de la marche qui est la mesure de la discontinuité dans le phénomène du rayonnement.

Il suffit de rapprocher la figure 4 de la figure 1 que nous avons donnée plus haut pour le cas élémentaire du mouvement uniformément accéléré et qui nous a montré comment historiquement s'était introduite dans les mathématiques la notion d'intégration, pour voir que Planck a réalisé l'opération inverse de Newton et des fondateurs du calcul différentiel. Ceux-ci partaient de la discontinuité pour arriver à la continuité; ils diminuaient indéfiniment la hauteur de la marche jusqu'à la rendre insensible; ils remplaçaient l'escalier par une pente douce, la somme par une intégrale. Planck au contraire remplace la pente douce de Maxwel, de Rayleigh et de Jeans par un escalier et tire de l'expérience la hauteur de la marche.

Cette opération étant le contraire de celle qui depuis trois siècles avait, sans exception, conduit à tant de succès en physique mathématique, fut regardée comme le comble du paradoxe.

« Ce que les nouvelles recherches semblent mettre en question, écrivait Henri Poincaré (1), ce ne sont pas seulement les principes fondamentaux de la mécanique, c'est quelque chose qui nous paraissait jusqu'ici inséparable de la notion même de loi naturelle. Pourrons-nous encore exprimer ces lois sous forme d'équations différentielles? »

On comprend quel devait être le trouble des savants qui proclamaient « que la nature n'est pour nous qu'un système d'équations différentielles »; que, une fois l'équation différentielle écrite, nous connaissons tout ce que nous pouvons connaître du phénomène, et qu'après cette formulation qui satisfait notre raison il est non seulement vain mais dangereux d'en chercher une représentation mécanique qui satisfasse nos sens. On sait que c'est une thèse qui fut soutenue avec prédilection par les maîtres de l'école allemande contre les maîtres de l'école anglaise partisans des images mécaniques. « La théorie de Maxwell, déclarait Hertz, ce sont les équations de Maxwell », et il posait *a priori* ces équations, les prenant comme point de départ, et repoussant les analogies dont Maxwell s'était servi pour les trouver.

Quoi qu'il en soit, l'élément de discontinuité s'était introduit dans la théorie, comme un ver dans le fruit; son origine avait été un artifice de calcul imaginé pour rétablir l'accord entre les courbes théoriques et expérimentales de la distribution d'énergie spectrale du corps noir. Plusieurs penchaient à n'y voir qu'un artifice. Nernst (2) se demandait si on ne pourrait pas remplacer ce procédé de calcul par une autre conception respectant les changements d'énergie par voie continue, et H. Poincaré partageait son espoir.

C'est qu'en effet la signification physique de l'élément de discontinuité paraissait très mystérieuse. Planck y vit d'abord un élément d'énergie. De même qu'il y a conservation de la matière, disait-on, il y a conservation de l'énergie. N'est-il pas naturel que le parallélisme se poursuive plus loin et qu'il y ait des atomes d'énergie comme il y a des atomes de matière? Telle fut la première forme de la théorie des quanta.

(1) *La théorie du rayonnement et les quanta* (Réunion de Bruxelles, 1912, p. 450).
(2) Réunion de Bruxelles, 1912, p. 452.

On s'aperçut bientôt qu'on se trompait. Planck le vit en cherchant à mettre ses résultats en accord avec la loi du déplacement des couleurs de Wien, c'est-à-dire en définitive avec le principe de Carnot.

Il constata que l'élément d'énergie ε ne conserve une valeur constante que dans le cas d'une radiation monochromatique de fréquence N. Si la fréquence varie, l'élément ε varie proportionnellement. Ce qui est constant c'est non pas l'élément d'énergie ε mais son quotient par la fréquence $\frac{\varepsilon}{N}$. On donne à cette grandeur le nom *d'action*, et on désigne par la lettre h (constante de Planck) l'élément d'action. Il ne faut pas parler de quantum d'énergie, mais de quantum d'action. Telle est la seconde forme (la seule correcte) de la théorie des quanta.

Elle ne s'est pas imposée en vertu du raisonnement initial, fondé sur l'idée des éléments d'énergie, mais, en dehors de toute idée théorique, par la nécessité de ne pas se mettre en contradiction avec la thermodynamique.

Ce résultat parut d'abord déconcertant. Planck, Lorentz, Poincaré jugeaient satisfaisante la notion d'élément d'énergie, et voilà qu'il fallait y renoncer.

La raison physique de cet abandon restait d'ailleurs obscure. L'inconvénient de la thermodynamique, — ou son avantage, — c'est qu'elle ne fournit aucune indication sur le mécanisme des phénomènes.

H. Poincaré ne cachait pas ses regrets : « Les *quanta*, dit-il, nous apparaissent comme des atomes d'énergie. Malheureusement la comparaison ne se poursuit pas jusqu'au bout. Un atome d'hydrogène conserve la même masse, quel que soit le composé dans lequel il entre. En est-il de même des soi-disant atomes d'énergie?

« Dans la transformation d'un résonateur à un autre de longueur d'onde différente, le nombre des atomes et leur grandeur changent, voilà pourquoi la théorie n'est pas satisfaisante. »

H. Lorentz remarquait : « Au point de vue historique, l'élément d'énergie a la priorité sur l'élément d'action... Le raisonnement primitif de Planck montre que nous pouvons imaginer des systèmes qui ne sont pas soumis à la seconde loi de la thermodynamique. »

Combien Planck fut sage de ne pas s'arrêter à cette idée de systèmes réels échappant à la thermodynamique et de modifier sa première conception dès qu'il la trouva en contradiction avec le principe de Carnot, c'est ce qui ressortira avec évidence de la troisième partie de cette étude. On y verra pourquoi tous les enseignements de la thermodynamique permettaient d'annoncer d'avance que la conception des *atomes d'énergie* était une conception mort-née. On y verra que *le quantum de Planck n'est pas un atome d'énergie, mais un atome d'entropie* et que voilà précisément pourquoi la théorie est satisfaisante.

TROISIÈME PARTIE

I. — Les facteurs de tension et de capacité des diverses formes d'énergie.

Les progrès de la science au cours du XIXe siècle ont conduit à admettre qu'il existe diverses formes d'énergie transmutables les unes dans les autres selon la loi d'équivalence.

D'après une conception indiquée par Rankine et Maxwell, puis développée surtout par Gibbs et par M. Le Chatelier, toute forme d'énergie peut être regardée comme le produit de deux variables : une variable de position et une variable de tension. La première peut être appelée *facteur de capacité* (ou *facteur d'extension*), et la seconde *facteur de tension* (ou *facteur d'intensité* ou *facteur d'équilibre* ou *potentiel énergétique*).

Forme d'énergie	Facteur de tension	Facteur de capacité
Energie capillaire ou de surface (travail de déplacement d'une ligne)........ AS	Tension superficielle. A	Surface .... S
Energie de volume (travail de déplacement d'une surface)............. PV	Pression .... P	Volume V
Energie thermique. TΣ	Température......... T	Entropie thermique. Σ
Energie électrique.. EQ	Force électromotrice (potentiel électrique). E	Quantité d'électricité............... Q
Energie radiante... NH	Fréquence vibratoire. N	Entropie radiante... H
Energie chimique .. ΦM	Affinité (potentiel chimique)... .... Φ	Nombre de molécules............. M

Le trait essentiel qui caractérise le facteur de tension est le suivant. Sa valeur est la même en tous les points d'un système en équilibre. Entre deux systèmes dont les facteurs de tension ou niveaux énergétiques sont égaux, il y a équilibre. Sinon il se produit un courant énergétique (courant calorifique, courant électrique, courant hydraulique, etc.) du système au plus haut niveau énergétique vers le système au niveau le plus bas. Dans tout processus spontané, il y a chute de niveau (chute de pression, chute de température, chute de fréquence, chute de potentiel chimique) et le travail

produit dans la transformation est égal au produit de la chute de niveau par la capacité qui a subi cette chute.

Les facteurs de tension ne sont pas additifs. Si l'on met en communication deux conducteurs identiques 1 et 2 au même potentiel, $I_1 = I_2$, le potentiel final I_3 n'est pas double, mais égal au potentiel initial :

$$I_3 = I_2 = I_1$$

Les facteurs de capacité sont proportionnels à la masse des systèmes. Si l'on appelle v_1 le volume occupé par 1 gr. du corps, le volume de M grammes sera Mv_1; si l'on appelle s_1, q_1, h_1 l'entropie thermique, la quantité d'électricité, l'entropie radiante, etc., de 1 gr. du corps, les quantités afférentes à M grammes seront Ms_1, Mq_1, Mh_1. Les facteurs de capacité présentent un caractère additif : les longueurs, les surfaces, les volumes, les entropies, les quantités d'électricité, etc., peuvent s'ajouter. Si nous mettons en communication deux systèmes identiques au même niveau énergétique, la capacité C_3 du système résultant sera égale à la somme des capacités des constituants :

$$C_3 = C_1 + C_2$$

En jetant un coup d'œil sur le tableau précédent, on constate qu'il existe certaines catégories d'énergie pour lesquelles les deux facteurs (tension et capacité) sont l'un et l'autre accessibles à l'expérience directe et mesurables séparément. Tel est le cas pour les diverses formes d'énergie mécanique; on sait mesurer un volume et une pression, etc. Tel est encore le cas pour l'énergie électrique. On sait mesurer séparément le potentiel et la quantité d'électricité.

L'énergie calorifique se présente dans des conditions moins favorables. L'expérience n'atteint directement que le produit des deux facteurs, c'est-à-dire l'énergie calorifique ou quantité de chaleur, qui se mesure au calorimètre, et l'un des facteurs, celui de tension (température) qui se mesure au moyen du thermomètre. Quant au facteur de capacité (entropie), il n'a pas de représentation physique simple.

Le cas de l'énergie chimique est inverse. L'expérience donne le facteur de capacité (nombre de molécules formées dans la réaction); sa détermination est le but essentiel de l'analyse chimique. Quant au facteur de tension (affinité ou force chimique ou potentiel chimique), il n'est pas accessible à la mesure directe. Pas plus qu'il n'existe *d'entropimètres* dans le cas de l'énergie thermique, il n'existe *d'affinimètres* dans le cas de l'énergie chimique.

C'est à cause de ces particularités que l'étude de l'énergie thermique et de l'énergie chimique est plus difficile que celle des énergies mécanique ou électrique.

On peut remarquer que les facteurs de capacité paraissent liés à la matière; les facteurs de tension (pression, température, fréquence, etc.) au mouvement. On s'explique que, dans les cas les plus simples (gaz parfait, radiateur parfait), les facteurs de tension (température, pression, fréquence vibratoire) soient proportionnels les uns aux autres.

La matière présentant une structure discontinue, atomique, les facteurs de capacité, si l'on descend aux éléments, varient d'une manière discontinue.

Par contre, cette discontinuité ne se présente pas pour les facteurs de tension, qui ne représentent que des moyennes.

L'idée d'une structure discontinue de l'énergie ne paraît pas acceptable, puisque l'énergie est le produit de deux facteurs dont l'un varie d'une manière continue, et le second d'une manière discontinue.

II. — Le facteur de tension de l'énergie radiante est-il la température fictive de radiation imaginée par Wien?

Quel est le facteur de tension de l'énergie radiante? Deux solutions différentes ont été proposées, l'une par Wien, l'autre par moi-même: je vais les examiner l'une et l'autre.

J'ai fait figurer dans le tableau précédent les deux facteurs de l'énergie radiante d'après la théorie que j'ai donnée en 1911 (1). Selon cette théorie, l'énergie radiante présente ce trait commun avec l'énergie calorifique, que l'expérience donne l'énergie radiante globale (produit des deux facteurs) et l'un des facteurs le facteur de tension (fréquence vibratoire), tandis que le second facteur n'a pas de représentation physique simple. Rien de surprenant dès lors à la parenté que présentent l'énergie radiante et l'énergie thermique. Elle a été reconnue dès le début du XIX[e] siècle par les physiciens qui poussaient même l'assimilation trop loin en désignant l'énergie thermique sous le nom de *chaleur sensible* et l'énergie radiante sous le nom de *chaleur rayonnante*. Cette dernière appellation n'est pas correcte dans le cas général. L'énergie émise par un ver luisant, ou par la décharge oscillatoire d'un condensateur en télégraphie sans fil est de l'énergie radiante; ce n'est pas de la chaleur rayonnante. Strictement parlant cette dénomination n'est pleinement justifiée avec toutes les conséquences thermodynamiques qu'elle entraîne, que dans un cas, celui du *radiateur parfait* ou *radiateur intégral* (ou *corps noir*).

L'utilité du corps noir pour le calcul c'est que possédant, par hypothèse à toute température et pour toute radiation, un pouvoir émissif égal à son pouvoir absorbant (loi de Kirchhoff), il se prête à l'application des principes de la Thermodynamique et permet de réaliser des cycles réversibles.

C'est là un résultat capital. La principale originalité peut-être de Sadi Carnot est d'avoir introduit dans la science la notion de réversibilité des phénomènes mécaniques et thermiques et d'avoir indiqué l'ensemble des raisonnements et des diagrammes fondés sur cette notion. La fiction du *corps noir* a permis d'étendre ces raisonnements et ces diagrammes au domaine des radiations et d'y avancer depuis 25 ans d'un pas sûr.

(1) Les effets chimiques des rayons ultra-violets. *Revue générale des Sciences*, 30 août 1911. — Les rayons ultra-violets. *Mémoires de la Société des Ingénieurs civils*, décembre 1911.

L'application des cycles réversibles à l'énergie radiante conduit, quand celle-ci est d'origine calorifique, à la *loi du déplacement des couleurs*, ou loi de Wien, d'après laquelle la fréquence vibratoire d'une radiation monochromatique quelconque dans le spectre du radiateur parfait (corps noir) croît proportionnellement à la température absolue de ce radiateur :

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{T_0}{T_1}$$

Un cas particulier de cette relation générale est celui qu'on a vu plus haut et qui a trait à la radiation maxima dans le spectre du corps noir.

Les raisonnements supposent expressément que l'énergie radiante émise soit d'origine purement calorifique et que l'énergie radiante absorbée soit transformée en chaleur.

Ils laissent de côté par conséquent les cas où l'énergie lumineuse est d'origine mécanique (triboluminescence, clivage des cristaux, etc.), d'origine chimique (ver luisant, oxydation du phosphore), d'origine électrique (tubes à gaz raréfiés), etc., ainsi que ceux où l'énergie absorbée est transformée partiellement en énergie chimique (plaque photographique, feuilles des plantes vertes, réactions photochimiques), eu énergie électrique (couples actino-électriques), etc.

Or, ces cas sont peut-être les plus intéressants à étudier aujourd'hui en vue notamment de certaines applications auxquelles paraît réservé un bel avenir (lumière froide et éclairage par vapeurs raréfiées excitées électriquement).

Un examen de tous ces cas est d'autant plus nécessaire qu'on ferait fausse route en se laissant diriger par les idées de M. Wien et de son école, qui, s'ils ont obtenu des succès remarquables dans l'établissement des lois des radiations d'origine purement calorifique, où ils avaient pour guide le principe de Carnot, ont été beaucoup moins bien inspirés quand ils sont sortis de ce domaine. En cherchant à étendre outre mesure ces mêmes considérations, ils ont imaginé la généralisation malencontreuse et inexacte de « température de radiation ». Le cas de l'énergie radiante d'origine non thermique devient au contraire des plus simples dès que l'on constate que le rôle du facteur de tension est rempli non par la « température de radiation » mais bien, comme l'étude des phénomènes photochimiques m'a permis de l'établir, par la fréquence vibratoire.

Dans le cas de la luminescence (ver luisant, corps phosphorescents, etc.), il est manifeste que le rôle de facteur d'intensité ne peut être joué par la température vraie du corps; l'énergie radiante est autre chose que la chaleur rayonnante.

Or il n'est pas douteux qu'une radiation monochromatique est entièrement définie quand on a donné sa longueur d'onde λ et son intensité E; peu importe qu'elle émane d'un corps froid ou d'un corps chaud. Isolons par exemple, dans le spectre d'un ver luisant, la radiation (E_1, λ_1): une fois que la radiation (E_1, λ_1) est émise et voyage dans l'espace, nous n'avons pas à nous préoccuper de savoir quelle est son origine: qu'elle émane d'un corps chaud ou

d'un corps froid, peu importe. Ses effets sur une pile thermo-électrique, sur une plaque photographique, etc., seront les mêmes. Portons maintenant le corps noir à une température T_1 telle que la radiation λ_1 ait la même intensité E_1 que dans le spectre du ver luisant. Dans le cas du corps noir la radiation (E_1, λ_1) correspond à une température T_1 parfaitement définie; c'est cette température que M. Wien propose d'appeler, aussi bien pour le ver luisant que pour le corps noir, *température de radiation*.

Les physiciens du début du XIXe siècle se demandaient s'il n'existait pas autant d'espèces d'électricité que de sources électriques. Ils se sont donné beaucoup de mal pour prouver que l'électricité engendrée par les machines statiques avait les mêmes propriétés que l'électricité engendrée par les piles hydro-électriques, les piles thermo-électriques, ou les animaux. Finalement, on est tombé d'accord qu'il n'existe qu'une sorte d'électricité, et les Traités didactiques actuels ne font même plus mention de ces expériences qui furent pourtant très laborieuses.

Nous devons admettre de même qu'il n'y a qu'une seule espèce d'énergie radiante. Si elle est d'origine thermique, son potentiel énergétique peut être caractérisé par le potentiel énergétique de l'énergie thermique elle-même, c'est-à-dire par la température. Dans le cas de la luminescence, il n'en est plus de même. Comme c'est cependant la même énergie, il faut trouver, pour la caractériser, des grandeurs physiques qui s'appliquent aux deux cas.

C'est précisément pour ramener le cas des corps luminescents à celui des corps incandescents que M. Wien a imaginé d'assigner à chaque radiation monochromatique λ_1 une température fictive *de radiation* (température du corps noir dans le spectre duquel la radiation λ_1 correspondrait à la même puissance rayonnée). D'après cela, si une certaine radiation rouge, par exemple, correspond à une température de 800°, des radiations rouges plus intenses correspondent à des températures plus élevées, telles que 1200°, 1500°, 2000°, etc. En un mot, l'*intensité* de la radiation jouerait le rôle de facteur de tension de l'énergie radiante.

Selon cette manière de voir, tout corps, autre qu'un radiateur parfait, se trouverait posséder une série d'énergies répondant à des températures de radiation différentes. Ainsi, pour un manchon Auer, la température de radiation serait 1420° dans le rouge, 1510° dans le vert, 1580° dans le bleu. Pour un ver luisant la température de radiation pourrait dépasser 1000° dans le vert jaune, tout en n'étant que 15° dans l'infra-rouge.

Que faut-il penser de ce raisonnement? Il est analogue à celui qu'on pourrait faire en prenant comme point de départ les phénomènes thermo-électriques et en cherchant à y ramener les cas où l'électricité est d'origine différente. Si les piles hydro-électriques et thermo-électriques, au lieu d'être découvertes il y a un siècle, quand on n'avait encore aucune idée du principe de Carnot et des lois thermodynamiques, l'avaient été seulement au cours des dernières années, il est vraisemblable qu'on eût suivi cette marche, qui consiste à aller du connu à l'inconnu et à rapprocher les phénomènes nouveaux des phénomènes anciens.

Considérons deux fils métalliques dont les jonctions sont portées à des températures différentes T_0 et T_1. Il s'y développe des forces électromotrices E_0 et E_1. Si l'on traite ce système comme une machine réversible, en lui appliquant le principe de Carnot, on trouve que :

$$\frac{E_0}{E_1} = \frac{T_0}{T_1}$$

Ceci posé, deux voies sont ouvertes devant nous. Une première hypothèse consisterait à adopter pour facteur d'intensité de l'énergie électrique le facteur d'intensité de l'énergie thermique, c'est-à-dire la température. Pour définir une pile hydro-électrique, on la comparerait à une pile thermo-électrique convenablement choisie; celle-ci étant caractérisée par les températures des soudures, on définirait pour les piles hydro-électriques des « températures équivalentes » ou « températures d'électrisation », analogues aux « températures de radiation » de Wien, qui joueraient le rôle de facteurs de tension.

Au lieu de la première hypothèse exposée ci-dessus, on aurait pu en faire une seconde, consistant à adopter, comme facteur d'intensité de l'énergie électrique, la grandeur de nature électrique E qui dans l'équation précédente se révèle comme proportionnelle à la température. Cette grandeur est le potentiel. On sait que c'est à cette manière de voir que l'on a été amené par l'ensemble de l'étude des phénomènes électriques. L'énergie électrique est étudiée aujourd'hui en elle-même, sans qu'on juge utile de se reporter aux phénomènes thermo-électriques comme à des phénomènes de référence, nécessaires pour appliquer le principe de Carnot.

Dans le domaine de l'énergie radiante, M. Wien, impressionné sans doute par les succès que l'application du principe de Carnot avait permis de réaliser, a cherché à ramener au cas qu'il avait étudié tous les autres cas, c'est-à-dire ceux mêmes où l'énergie n'est plus d'origine thermique. Cette idée n'a pas été heureuse. La notion de « température de radiation » s'est montrée stérile. Non seulement elle n'a permis de rien prévoir, mais encore elle mène à des conclusions en contradiction formelle avec la photochimie.

III. — Le facteur de tension de l'énergie radiante est la fréquence vibratoire.

Comme pour l'énergie électrique, il ne faut pas hésiter à aborder de front le problème. C'est à quoi j'ai été amené par l'étude des réactions photochimiques, et j'ai constaté que la solution était toute différente de celle imaginée par M. Wien. De même que l'équation :

$$\frac{E_0}{E_1} = \frac{T_0}{T_1}$$

mène logiquement à prendre comme potentiel de l'énergie électrique, non pas la température, mais la grandeur électrique qui lui

est proportionnelle dans le cas théorique le plus simple, de même l'équation :

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{T_0}{T_1},$$

suggère de prendre comme potentiel de l'énergie radiante, non pas la température, mais la grandeur radiante qui lui est proportionnelle, c'est-à-dire la fréquence.

C'est ce qui ressort, avec une particulière netteté, de l'étude des réactions photochimiques, c'est-à-dire des relations entre l'énergie radiante et l'énergie chimique.

Le principe de Carnot indique que la valeur utilisable d'une quantité d'énergie, c'est-à-dire la fraction transformable en énergie mécanique, est d'autant plus grande que la température de la source est plus élevée au-dessus de celle du milieu ambiant. Cette efficacité des hautes températures se manifeste en Chimie par la production de systèmes endothermiques (explosifs) qui, lorsqu'ils peuvent être ramenés par refroidissement brusque sans se détruire à la température ambiante, représentent des réservoirs d'énergie.

C'est ce que montre la comparaison de divers systèmes chimiques à basse et haute température :

Température ordinaire	Haute température
Eau liquide, H^2O, corps inerte.	Gaz tonnant, $H^2 + O$, le plus puissant explosif connu sous un poids donné.
Anhydride carbonique, CO^2, gaz inerte.	Mélange tonnant carbonique, $CO + O$.
Gaz chlorhydrique HCl, gaz non explosif.	Mélange tonnant chlorhydrique, $H + Cl$.
Oxygène O^2, gaz non explosif	Ozone, O^3, gaz explosif.

J'ai fait remarquer dans un travail antérieur que ce même rôle de « réservoirs d'énergie » ou « systèmes explosifs » se retrouve dans certains systèmes physiques, quand on les refroidit assez brusquement pour qu'ils conservent le volume qu'ils avaient à haute température. Au lieu de revenir à la température ordinaire par une succession d'états réversibles, ils y reviennent d'une manière irréversible. L'énergie calorifique qui leur a été fournie durant le réchauffement, et qui a été consommée par le travail de la dilatation, reste emmagasinée dans le système et est restituée sous forme de travail mécanique, de chaleur et de lumière au moment du retour à l'équilibre. Le procédé employé pour obtenir les larmes bataviques en laissant tomber dans l'eau des gouttes de verre fondu est analogue au procédé du tube chaud et froid de Sainte-Claire Deville. Les larmes bataviques représentent des *systèmes physiques explosifs :* quand on brise leur pointe, elles se désagrègent, avec production de chaleur et de lumière, assez violemment pour briser, lorsqu'on les fait éclater sous l'eau, des récipients capables de résister à des pressions de plusieurs dizaines

d'atmosphères. Les liquides à l'état de dilatation forcée étudiés par M. Berthelot en 1850 reviennent de même à l'état normal d'une manière explosive.

Peut-on dire que la « température de radiation », imaginée par M. Wien, joue en Photochimie le rôle de la température en Chimie thermique? S'il en était ainsi une radiation rouge peu intense serait incapable de dissocier l'eau, ou l'anhydride carbonique, de polymériser l'oxygène en ozone, etc. Mais une radiation rouge suffisamment intense permettrait la formation de ces systèmes explosifs, puisqu'en augmentant son intensité on la ferait correspondre successivement à des températures de 1000°, 1500°, 2000°, etc.

L'expérience prouve qu'il n'en est rien; mais j'ai montré (1) qu'il existe une *photochimie de hautes fréquences vibratoires qui offre un parallélisme frappant avec la chimie des hautes températures.*

L'efficacité énergétique des hautes températures qui résulte du principe de Carnot se manifeste en chimie par la transformation de systèmes inertes ou peu actifs en systèmes explosifs qui représentent des réservoirs d'énergie. Ainsi l'eau, H^2O, corps inerte, est changée à haute température en gaz tonnant ($H^2 + O$); l'anhydride carbonique CO^2 est transformé en gaz tonnant carbonique ($CO + O$); l'oxygène est polymérisé en ozone, etc.

Or les rayons ultra-violets produisent *dès la température ordinaire* toutes ces transformations. Comme les hautes températures en chimie thermique, les hautes fréquences vibratoires en photochimie restaurent l'énergie dégradée et lui donnent une plus grande valeur utilisable. *La fréquence vibratoire joue pour l'énergie rayonnante le rôle de potentiel que la température joue pour l'énergie calorifique.*

Ce sont ces propriétés qui m'ont permis, dans une série d'expériences poursuivies en collaboration avec M. Gaudechon, de reproduire au moyen des rayons ultraviolets le mécanisme fondamental de restauration d'énergie chimique qui fonctionne dans le monde, le mécanisme de *l'assimilation chlorophyllienne.*

On sait, depuis Lavoisier, que la respiration est une *combustion* dans laquelle l'animal, à la manière d'une machine à vapeur, brûle les composés hydrocarbonés de ses tissus et les rejette dans l'atmosphère à l'état d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau qui représentent *des systèmes chimiques dégradés.*

La *restauration de l'énergie chimique* se fait grâce à l'intermédiaire des plantes vertes, pourvues de chlorophylle, qui, sous l'influence de la radiation solaire, réalisent une véritable *anticombustion*, et régénèrent les sucres et hydrates de carbone aux dépens des deux gaz dégradés de l'atmosphère, anhydride carbonique et vapeur d'eau.

Cette restauration d'énergie devrait *théoriquement*, en raison du principe de Carnot, pouvoir être reproduite dans nos laboratoires par l'intermédiaire des hautes températures; mais *pratiquement* la chose est impossible, car les composés organiques, tels que les

(1) Cf. la série de notes sur la photochimie, parues de 1910 à 1914 aux *Comptes Rendus.*

sucres, représentent des édifices fragiles qui ne subsistent pas à haute température.

La même difficulté ne se rencontre pas avec les rayons ultra-violets qui ont *les vertus restauratrices des hautes températures, sans en avoir les effets destructeurs.*

En exposant aux rayons ultra-violets un mélange d'eau et d'acide carbonique, le premier effet est une double décomposition : l'acide carbonique se dédouble en oxyde de carbone et oxygène : la vapeur d'eau se dédouble en hydrogène et oxygène. Le potentiel du système est donc immédiatement relevé. Or l'oxyde de carbone est un composé incomplet qui tend toujours à se saturer : il se combine sous l'influence de la lumière ultra-violette à l'hydrogène, qui se trouve, comme lui, à l'état naissant, et de cette réunion résulte le plus simple des hydrates de carbone : l'aldéhyde formique, qui se condense et se polymérise ensuite pour donner les sucres végétaux. On voit avec quelle simplicité le sucre, qui est le type des aliments énergétiques, se produit aux dépens de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau de l'air.

Le processus général consiste donc dans les réactions suivantes, que nous avons réalisées successivement :

1° Décomposition réversible de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone et oxygène :

$$2CO^2 \rightleftarrows 2CO + O^2$$

2° Décomposition réversible de la vapeur d'eau en hydrogène et oxygène :

$$2H^2O \rightleftarrows 2H^2 + O^2$$

3° Combinaison réversible de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène pour donner l'aldéhyde formique :

$$CO + H^2 \rightleftarrows CH^2O$$

4° Polymérisation de l'aldéhyde formique pour donner les hydrates de carbone :

$$n(CH^2O) \rightleftarrows (CH^2O)^n$$

La lumière ultra-violette permet donc de réaliser, en dehors de la matière vivante, *in vitro*, les mêmes synthèses que les plantes, et il n'est pas impossible que l'avenir voie s'édifier de vastes usines où des lampes à mercure rempliraient les fonctions des plantes et fabriqueraient nos aliments aux dépens des gaz de l'air.

Les expériences précédentes jettent un jour nouveau sur le mécanisme de l'énergie lumineuse dans la chimie biologique des êtres vivants.

Un point, toutefois, mérite d'être éclairci : les réactions de synthèse, décrites précédemment, n'ont pas lieu sous l'influence de la lumière visible ; elles se produisent seulement dans l'ultra-violet.

Comment se fait-il que dans le monde organique, c'est-à-dire *in*

vivo, la lumière ordinaire puisse produire des synthèses que seule la lumière ultra-violette peut produire sur les corps bruts, *in vitro?*

C'est que les animaux, comme les plantes, disposent de réactifs d'une efficacité merveilleuse : les ferments solubles ou diastases sécrétés par la cellule vivante. Leur rôle est de faciliter l'accomplissement de réactions chimiques qui ont tendance à se produire, mais sont arrêtées par les résistances passives. L'abaissement d'énergie ainsi réalisé dans un système chimique rend possible le relèvement d'énergie d'un système chimique voisin.

Ces considérations montrent pourquoi il est légitime de chercher à éclairer la chimie biologique des plantes au soleil au moyen des réactions observées dans le laboratoire sur les substances inanimées exposées à la lumière ultra-violette. En raisonnant ainsi, nous ne faisons qu'imiter Lavoisier quand il assimilait la respiration qui se produit à une température voisine de 40° à la combustion chimique ordinaire qui exige une température de plusieurs centaines de degrés. Dans le langage de l'énergétique moderne, on peut dire que la matière vivante abaisse le potentiel ou facteur de tension de l'énergie. Or, dans une réaction thermique, telle que la combustion, ce facteur est la température. Dans une réaction photochimique, telle que la synthèse chlorophyllienne, c'est la fréquence vibratoire.

Voici ce que disait à ce sujet, dans la Conférence inaugurale « La photochimie de l'avenir » qu'il prononçait le 11 septembre 1912 au Congrès international de Chimie de New-York, M. G. Ciamician, le savant italien bien connu qui fait autorité dans ce domaine : « Le problème technique fondamental consiste à fixer, par des réactions photochimiques appropriées, l'énergie solaire. Pour ce faire, il suffirait d'imiter le processus d'assimilation des plantes. On sait qu'elles transforment l'anhydride carbonique de l'air en matières sucrées (amidon). Or la reproduction artificielle de ce processus vient d'être réalisée par Daniel Berthelot au moyen des rayons ultra-violets. Avec des modifications convenables, cette réaction ne pourrait-elle être appliquée dès aujourd'hui dans les hautes plaines tropicales? Grâce à des catalyseurs appropriés, ce processus endoénergétique doit pouvoir se réaliser avec les rayons solaires. »

Il résulte de là que *la fréquence vibratoire* joue le rôle de *facteur de tension de l'énergie radiante*, tout comme *la température joue le rôle de facteur de tension de l'énergie thermique;* tout comme *le potentiel électrique joue le rôle de facteur de tension de l'énergie électrique.*

Précisons maintenant cette seconde comparaison.

Pour rompre un composé dans l'électrolyse, peu importe l'ampérage ou la densité de courant, seul le voltage joue un rôle. De même, pour rompre un composé dans la photolyse, seule la fréquence importe. C'est ce que j'ai indiqué en ces termes (*Revue générale des Sciences*, 30 avril 1911) : « La fréquence du mouvement vibratoire joue le rôle de potentiel dans un système radiant, de même que la température dans un système thermique, le potentiel électrique dans un système électrisé. La notion de potentiel photochimique parait s'appliquer aussi simplement à la décomposition

par la lumière ou *photolyse* que la notion de potentiel électrique à la décomposition par l'électricité ou *électrolyse;* avec les rayons ultra-violets, on obtient en quelques heures une multitude de réactions que l'arc électrique ou le soleil, si prolongée que soit leur action, ne peuvent pas donner. Chaque décomposition *photolytique* exige un *potentiel photochimique minimum*, de même que chaque décomposition *électrolytique* exige un *potentiel électrochimique minimum*. Les deux cas sont comparables. Pour décomposer l'eau, il faut disposer d'une différence de potentiel d'environ $1^v,5$; un élément Daniell, prolongeât-on son action durant des mois, ne donne rien, tandis qu'avec deux éléments la décomposition commence de suite. »

Au sommet d'une tour, à Meudon, furent laissés des systèmes liquides ou gazeux, en tubes de quartz, choisis parmi ceux qui avaient donné avec les rayons ultra-violets les réactions les plus nettes. Je constatai que seuls étaient modifiés ceux sur lesquels agissent, dans le rayonnement de la lampe à mercure, des rayons de longueur d'onde supérieure à $0^\mu,30$, ou, si l'on préfère, de fréquence inférieure à 1 quatrillion de vibrations par seconde.

Or on sait que, dans la radiation solaire, seuls les rayons de longueur d'onde supérieure à $0^\mu,30$ atteignent le sol. « On ne saurait donc ramener, comme le font certains traités de photographie, ajoutais-je, la différence d'action des divers rayons à une question de *temps de pose*. Avec les rayons ultra-violets on obtient en quelques heures une multitude de réactions que l'arc électrique ou le soleil, si prolongée que soit leur action ne peuvent pas donner. »

Une telle constatation condamne également la conception de la température de radiation de M. Wien, car, au point de vue de l'intensité des radiations, aucune source artificielle ne peut rivaliser avec le soleil.

Dans le même ordre d'idées, j'ai remarqué que la décomposition du gaz iodhydrique, insensible dans le rouge, est déjà notable dans le bleu; que celle du gaz bromhydrique, insensible à la lumière solaire, ne commence que dans l'ultra-violet moyen ($\lambda < 0^\mu,3$); et enfin que celle du gaz chlorhydrique exige l'ultra-violet extrême ($\lambda < 0^\mu,2$). Et j'ai noté que cet ordre de stabilité est le même vis-à-vis de la chaleur : l'acide iodhydrique, en effet, est sensiblement dissocié au-dessous de la température du rouge naissant; l'acide bromhydrique vers 700°; et l'acide chlorhydrique seulement au-dessus de 1500°. La même gradation se retrouve vis-à-vis de l'électricité : l'électrolyse de l'acide iodhydrique exige $0^v,5$; celle de l'acide bromhydrique $1^v,0$; celle de l'acide chlorhydrique $1^v,4$.

Ces études de photolyse, ou décomposition des corps, d'après la longueur d'onde, sont à l'heure actuelle un des chapitres les plus intéressants de la photochimie.

Lorsqu'un corps subit la décomposition par la lumière ou photolyse, on observe, en faisant agir des rayons de longueur d'onde de plus en plus courte, qu'il se produit en général une réaction primitive simple, puis que des réactions secondaires de plus en plus complexes s'y superposent.

Ainsi la solution aqueuse de glucose commence à se décomposer

sous l'action des radiations comprises entre 0μ,30 et 0μ,25. Elle donne alors seulement deux gaz en rapports simples (2 vol. d'oxyde de carbone pour 1 vol. d'hydrogène). Mais si l'on fait agir des radiations au-dessous de 0μ,25 on voit apparaître des doses croissantes de gaz accessoires (anhydride carbonique et méthane); en même temps la proportion d'hydrogène augmente de plus en plus.

De là l'utilité de procéder méthodiquement avec des radiations de fréquences croissantes et de déterminer pour chaque réaction les premières radiations efficaces, c'est-à-dire le potentiel photochimique minimum nécessaire à la photolyse.

Ainsi les trois grandes catégories de sucres, les sucres cétoniques, dont le prototype est le lévulose, les sucres aldéhydiques, dont le prototype est le glucose, et les sucres purement alcooliques ou polyols, dont le prototype est la mannite. sont inégalement sensibles à la lumière (1).

Les sucres cétoniques commencent à se décomposer dans l'ultraviolet initial ($\lambda > 0\mu,3$), c'est-à-dire à la lumière solaire. On constate avec la dioxyacétone, l'érythrulose, le lévulose, le sorbose, que le gaz dégagé est de l'oxyde de carbone pur. Bien que le lévulose ou le sorbose contiennent cinq fonctions alcooliques contre une fonction cétonique CO, cette dernière seule est d'abord attaquée.

Par contre, les sucres aldéhydiques ne commencent à se décomposer que dans l'ultraviolet moyen ; sous l'influence des radiations de longueur d'onde comprise entre 0μ,30 et 0μ,25, la fonction aldéhydique est seule gazéifiée avec production de gaz oxyde de carbone et hydrogène dans les rapports suivants :

	Oxyde de carbone	Hydrogène
	vol	vol
Glucose	2	1
Galactose	2	1
Mannose	2	1
Maltose	2	1
Lactose	2	1

Enfin les sucres purement alcooliques, ou polyols, sont encore plus résistants : ils ne sont pas attaqués par les radiations de la première moitié de l'ultraviolet moyen (0μ,30 à 0μ,25) ; mais il faut arriver aux radiations voisines de 0μ,20 (seconde moitié de l'ultraviolet moyen) pour voir la photolyse se produire. Elle donne les gaz oxyde de carbone et hydrogène à volumes égaux :

	Oxyde de carbone	Hydrogène
	vol	Vol
Erythrite	1	1
Mannite	1	1

Ces nombres sont très remarquables et montrent que *le début de la photolyse est caractérisé par des rapports volumétriques gazeux aussi simples que ceux de l'électrolyse.*

(1) Cf. nos nombreuses notes sur la photolyse des sucres parues dans le tome 155 des *Comptes rendus*, 1912.

J'ai signalé également le parallélisme qui existe entre les décompositions par la chaleur et par la lumière. Ainsi, l'acide oxalique présente plusieurs modes de décomposition par la chaleur, suivant la température; on retrouve les mêmes modes de décomposition par la lumière(1); ceux des plus basses températures sont ceux des plus basses fréquences, et ceux des hautes températures sont ceux des hautes fréquences.

Ce parallélisme entre le rôle de la température dans la chimie ordinaire et le rôle de la fréquence vibratoire dans la photochimie est de nature à fournir à celle-ci un guide précieux.

On voit par exemple qu'il ne saurait être question comme l'ont cru quelques physiciens, de véritables équilibres photochimiques réversibles, produits par le prétendu antagonisme de *radiations productrices* et de *radiations destructrices*. L'expérience montre que les radiations bleues détruisent l'eau oxygénée; la décomposition est plus rapide dans le violet et l'ultra-violet initial; mais quand on arrive à l'ultra-violet extrême, on constate qu'il se produit au contraire de l'eau oxygénée aux dépens de l'eau ordinaire. De même les vibrations visibles combinent le chlore et l'hydrogène; mais l'ultra-violet extrême dissocie partiellement l'acide chlorhydrique en chlore et hydrogène. De là est née l'idée que les radiations ultra-violettes extrêmes ont souvent un effet chimique de sens opposé à celui des radiations visibles. On en conclut que dans un rayonnement complexe, tel que celui d'un arc électrique, d'une lampe à mercure, doit se produire un équilibre chimique qui dépendrait de la proportion relative des radiations productrices et destructrices dans la source.

Cette idée suppose la méconnaissance de la distinction établie par M. Berthelot entre les deux catégories de réactions chimiques, les réactions de dégradation et les réactions de restauration d'énergie. A la température ordinaire, l'eau oxygénée, le mélange de chlore et d'hydrogène sont des systèmes hors d'équilibre thermodynamique qui tendent à disparaître spontanément et ne subsistent que grâce au frottement chimique (résistances passives). L'élévation de température atténue ces résistances. Ainsi l'eau oxygénée qui se conserve assez bien à la température ordinaire, se décompose déjà à 80°, et encore plus vite à 100°. Par contre, les combustions à haute température, l'étincelle électrique, etc., produisent de l'eau oxygénée. Dira-t-on pour cela que les températures de 80° et 100° sont *destructrices*, et les températures de 2000° et 3000° *productrices* d'eau oxygénée? Dira-t-on que dans le tube chaud et froid dont les diverses régions sont à des températures inégales, se produisent des équilibres résultant de la coexistence des températures productrices et destructrices?

C'est dans une autre voie qu'il faut chercher l'effet de l'amélioration de rendement que l'on observe en ajoutant ou en supprimant certaines radiations dans l'éclairement d'un système chimique.

L'élévation de fréquence (tout comme l'élévation de température)

(1) Sur les divers modes de photolyse de l'acide oxalique par les rayons ultraviolets de différentes longueurs d'onde, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1791.

agit de deux manières distinctes sur les phénomènes chimiques : en premier lieu, elle diminue les résistances passives ; en secoud lieu, elle déplace l'équilibre. De là résultent les apparences de sens contraires signalées plus haut. En éclairant par des radiations de fréquence de plus en plus grande un mélange de chlore et d'hydrogène, on provoque sa combinaison lente dans le rouge, c'est-à-dire, pour la fréquence 450 trillions, et instantanée dans le violet et l'ultraviolet. C'est que cette combinaison avait tendance à se faire d'elle-même ; la lumière n'a fait que supprimer les résistances passives ; celles-ci ont à peu près disparu à partir de la fréquence 700 trillions (bleu violacé) ; dès lors on pénètre dans la zone des équilibres chimiques vrais, et on se trouve en présence de réaction du second type (réactions réversibles). Si on élève encore la fréquence, de manière à atteindre l'ultra-violet extrême (fréquence 1500 trillions), on déplace l'équilibre chimique, et l'acide chlorhydrique se dissocie partiellement en chlore et hydrogène : il semble donc qu'on revienne finalement à l'état d'où on était parti.

Cette analyse montre le défaut du raisonnement qui cherche l'origine d'un équilibre chimique dans l'opposition de radiations productrices et destructrices ; cela revient à supposer que l'équilibre peut être produit par l'antagonisme d'une réaction réversible et d'une réaction irréversible, alors qu'il ne peut résulter que de l'antagonisme de deux réactions réversibles.

IV. — Le facteur de capacité de l'énergie radiante est l'entropie radiante ou action. Enoncé de la loi des capacités moléculaires équivalentes.

Le facteur de tension de l'énergie radiante W est donc la fréquence vibratoire. Quel est le facteur de capacité ? Ce facteur n'est pas donné par l'expérience qui n'indique que le produit des deux facteurs. Ce cas est analogue à celui de l'énergie calorifique. C'est pourquoi j'ai proposé en 1911 (*loc. cit.*) d'introduire la notion d'entropie radiante :

$$H = \int \frac{dW}{N}$$

analogue à l'entropie thermique :

$$\Sigma = \int \frac{dQ}{T}$$

et qui, comme celle-ci, tendra toujours à croître dans les processus radiants irréversibles, dont la Photochimie offre de très fréquents exemples. L'entropie radiante a les dimensions d'une énergie multipliée par l'inverse d'une fréquence, c'est-à-dire d'une énergie multipliée par un temps : c'est ce qu'on peut appeler une *action*.

C'est bien là la grandeur que Planck, d'abord parti de la notion d'énergie, a été amené à considérer comme fondamentale dans l'étude de la radiation.

On voit avec quelle simplicité nous y mènent les principes généraux de la thermodynamique. On va voir par quelles méthodes directes, calquées sur les méthodes classiques dans l'étude des combinaisons gazeuses et des décompositions électrolytiques, ils permettent d'en fixer la valeur.

L'entropie radiante offre le caractère commun à tous les facteurs de capacité d'être proportionnelle à la masse du corps considéré.

Or, l'étude des facteurs de capacité de diverses formes d'énergie montrent qu'ils obéissent à une même loi que j'ai proposé (1) d'appeler *la loi des capacités moléculaires équivalentes*.

D'après cette loi, dans toute réaction réversible l'apparition d'une molécule d'un corps, c'est-à-dire d'une unité chimique, est liée à l'apparition d'une unité de capacité énergétique, toujours la même, quel que soit le corps considéré.

Ainsi, d'après la loi de Gay-Lussac, sur les volumes gazeux, l'apparition d'une molécule d'un composé gazeux correspond à une variation de volume de 22412 cc. (à 0° et sous la pression normale), quel que soit le gaz, peu importe que celui-ci soit de l'azote, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, etc. D'après la loi de Faraday sur l'électrolyse, le dépôt d'un équivalent de métal correspond au passage d'une quantité d'électricité de 96500 coulombs, quel que soit le métal, peu importe que celui-ci soit de l'argent, du cuivre, du zinc, etc.

On en est conduit par là à la notion d'équivalents en volume des corps gazeux (Gay-Lussac), et d'équivalents électrochimiques (Faraday).

Or j'ai indiqué plus haut comme un caractère essentiel des facteurs de capacité, qu'ils sont proportionnels aux masses des corps. D'autre part, il a été démontré qu'une *molécule-gramme* d'un corps contient un nombre de *molécules vraies* égal à 61×10^{22}. Si donc on divise le nombre trouvé pour le facteur de capacité d'une énergie quelconque, rapporté à l'équivalent-gramme, par 61×10^{22}, on obtient le *facteur élémentaire* ou *quantum de capacité* de cette énergie : c'est la plus petite quantité de capacité qui puisse exister dans les conditions de l'expérience ; on peut dire que c'est *l'atome de capacité*. La notion de *quantum* résulte immédiatement de la structure atomique de la matière.

La charge électrique rapportée à un équivalent-gramme étant 96500 coulombs, c'est-à-dire 9650 unités électromagnétiques C.G.S.,

$$E = 9650 \text{ unités C. G. S.}$$

la charge électrique élémentaire (*électron*) sera :

$$e = \frac{9650}{61 \times 10^{22}} = 1{,}58 \times 10^{-20} \text{ unités C. G. S.}$$

(1) J'ai donné le développement complet des théories sur l'entropie radiante et la loi des capacités moléculaires équivalentes dans mon grand mémoire de 237 pages : *La Réciprocité des phénomènes électriques et magnétiques. Les facteurs élémentaires discontinus de l'énergie*, publié en 1916, dans le *Bulletin de la Société Internationale des Electriciens.*

Le volume gazeux rapporté à un équivalent-gramme (une demi-molécule-gramme) dans les conditions normales (0° et 1 atm.) étant : $\frac{22412}{2}$ ou 11206 cm³

$$V = 11206 \text{ cm}^3 \text{ (unités C. G. S.)}.$$

Le volume élémentaire sera :

$$v = \frac{11206}{61 \times 10^{22}} = 1,84 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ (unités C. G. S.)}$$

Il résulte de là que les combinaisons ou les décompositions gazeuses se font par sauts, par multiples de $1,84 \times 10^{-20}$ cc., à 0° et sous 1 atm.; l'expérience ne manifestera jamais dans aucune réaction chimique de variation de volume plus petite que celle-là; c'est là véritablement *l'élément de volume*, c'est-à-dire la plus petite quantité qui puisse apparaître ou disparaître. De même les décompositions électriques se font par multiples de $1,58 \times 10^{-19}$ coulomb. On peut dire que la matière a une structure discontinue, et qu'elle impose cette discontinuité à toutes les formes d'énergie par où elle se manifeste. Puisqu'il y a des éléments de matière ou atomes, il y a des éléments d'espace, des éléments de charge électrique, il y a, également, je vais le montrer, des éléments de surface, des éléments d'entropie thermique, des éléments d'entropie radiante.

Dans les deux cas précédents (énergie gazeuse et énergie électrique), on a découvert le quantum rapporté à l'équivalent-gramme, et l'on en a déduit le *quantum vrai* rapporté à l'atome, en divisant ce nombre par 61×10^{22}.

Le cas de l'énergie radiante est curieux, car c'est précisément le contraire qui est arrivé. Le quantum vrai, rapporté à l'atome (constante *h* de Planck), a été découvert le premier par suite d'un hasard de calcul si inattendu que le congrès de mathématiciens et de physiciens réuni à Bruxelles en 1911 a délibéré longuement sur la signification physique qu'il convenait d'attribuer à cette grandeur, sans réussir à la dégager.

Le président du Congrès, le grand physicien H. A. Lorentz, ne paraît d'ailleurs pas s'être fait d'illusions excessives sur les résultats à en attendre :

« J'admettrai comme très probable, disait-il dans son discours inaugural, que nous contribuerons pour peu de chose au progrès immédiat. En effet, ce progrès se fait plutôt par les efforts individuels que par les délibérations de congrès, et il est fort possible que, tandis que nous discutons un problème, un penseur isolé, dans quelque coin reculé du monde, en trouve la solution. »

L'éminent physico-chimiste W. Nernst ne pensait pas autrement. Il rappelait qu'en 1860 cent quarante des principaux chimistes d'Europe se réunissaient à Carlsruhe pour s'entendre sur les notations chimiques, et qu'ils n'aboutirent qu'à des conclusions assez médiocres, alors que, deux ans déjà auparavant, les bases de la nomenclature qui a prévalu depuis avaient été posées avec une parfaite netteté par Cannizzaro.

J'ai indiqué plus haut comment l'étude de la courbe d'énergie spectrale du corps noir a amené Planck à découvrir le quantum d'entropie radiante rapporté à l'atome (constante *h*) par suite d'un artifice de calcul si imprévu que le sens physique de *h* ne se dégageait pas nettement et que Planck a cru d'abord que la discontinuité qu'il constatait dans l'énergie rayonnante impliquait l'existence *d'atomes d'énergie.* Plus tard, il reconnut que ces prétendus atomes d'énergie variaient en raison inverse de la longueur d'onde, et qu'il fallait parler non d'atomes d'énergie, mais *d'atomes d'action*, ou plutôt, si l'on adopte la théorie que j'ai proposée, *d'atomes d'entropie radiante;* l'entropie radiante est en effet la même chose que l'action, et je préfère cette terminologie qui me paraît correspondre à une doctrine physique plus claire, et d'ailleurs déjà longuement élaborée dans le domaine des phénomènes thermiques.

J'ai à peine besoin de faire remarquer qu'en montrant que l'action (ou entropie radiante) joue le rôle de facteur de capacité, on fait rentrer l'énergie radiante dans les cadres généraux de l'énergétique, qui ignore les atomes d'énergie, mais connaît les atomes de capacité des diverses énergies.

En particulier il a été reconnu par des expériences variées qu'il existe uue *loi des équivalents photochimiques*, analogue à la loi des *équivalents électrochimiques de Faraday*, et à la *loi des équivalents en volume de Gay-Lussac.* D'après cette loi, dans toute réaction photochimique réversible, la rupture d'une valence correspond à la mise en jeu d'une même quantité d'action ou d'entropie radiante, que je désignerai par la lettre majuscule H quand elle est rapportée à la molécule-gramme.

La détermination de H est affaire d'expérience. Il faut choisir une réaction photochimique réversible; mesurer la quantité d'énergie radiante absorbée, et la diviser par la fréquence N de la radiation active pour avoir la quantité d'entropie radiante correspondante.

J'ai exécuté, en collaboration avec M. Gaudechon, une étude qui fournit toutes les données nécessaires. Nous avons constaté que, sous l'action du rayonnement ultra-violet, toutes les cétoses et en particulier le lévulose subissent une décomposition très simple : elles donnent l'alcool correspondant avec dégagement d'oxyde de carbone :

$$\text{Cétose} = \text{alcool} + \text{oxyde de carbone}$$

La détermination précise de H (quantité d'entropie radiante nécessaire à la rupture d'une valence) présente une importance aussi fondamentale que celle offerte en électricité par la détermination de la quantité d'électricité nécessaire à la rupture d'une valence (96.500 coulombs).

C'est d'ailleurs le parallélisme entre la photolyse et l'électrolyse, entre la tension électrique et la tension radiante, entre l'entropie radiante et la quantité d'électricité, parallélisme que j'ai mis en lumière dès 1911, qui va nous servir de guide.

Pour étudier la rupture électrolytique, on fait croître progressivement la tension électrique aux bornes de la cuve, et ou détermine

la tension minima V nécessaire à l'électrolyse. C'est la tension sons laquelle le phénomène est réversible. L'énergie dépensée s'obtient en faisant le produit EV de cette tension V par la quantité d'électricité E employée.

De même, pour étudier la rupture photolytique, on fait croître la tension radiante N (c'est-à-dire la fréquence) jusqu'au moment où commence la photolyse. C'est la tension sous laquelle le phénomène est réversible. L'énergie dépensée est égale à HN, c'est-à-dire au produit de N par la quantité H d'entropie radiante employée.

Or, dans le cas du lévulose, des expériences nombreuses et prolongées, faites tant à la lumière solaire qu'à la lumière de l'arc au mercure, tamisée par des écrans variés, m'ont permis de fixer avec précision la valeur de N. La décomposition photolytique commence exactement à la longueur d'onde 0μ,30 (limite de la radiation solaire) c'est-à-dire à la fréquence 1000 trillions de vibrations par seconde, soit $N = 10^{15}$. C'est donc cette valeur qui sera utilisée plus tard.

Reste à évaluer l'énergie radiante employée. Une étude préliminaire est nécessaire pour trouver quelle est la portion de l'énergie lumineuse absorbée par la solution, consacrée à la transformation chimique. Nos expériences sur l'actinomètre à lévulose la donnent avec précision (1).

Dix solutions aqueuses de lévulose de concentrations *c* croissantes, depuis 1/40 de molécule (4gr,5) par litre de solution, jusqu'à 6 molécules (1080 gr.) par litre, ont été mises dans 10 petits tubes identiques en quartz mince, de 10 mm. de diamètre extérieur, et de 9 mm. de diamètre intérieur, contenant chacun 2 cc. de solution, qui occupe une hauteur de 32 mm. et placés sur une cuve à mercure. Ces tubes ont été placés à une même distance (20 mm.) d'une grosse lampe cylindrique horizontale Westinghouse en quartz.

Cette distance de 20 mm. est la distance entre parois en regard. Pour obtenir la distance entre l'axe de la lampe, et l'axe du tube, il faut y ajouter le rayon de la lampe (9 mm.) et le rayon du tube (5 mm.); cette distance est donc égale à 34 mm. La lampe Westinghouse est une lampe de 220 volts, fonctionnant eu régime peu poussé (3amp,4 et 50 volts aux bornes).

On a mesuré le nombre *n* de centimètres cubes d'oxyde de carbone dégagés en 1 heure :

c....	$\frac{M}{40}$	$\frac{M}{30}$	$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{5}$	$\frac{M}{2}$	M	4M	5M	6M
n....	0,04	0,055	0,08	0,16	0,26	0,54	0,85	1,17	1,16	1,18

En examinant ces nombres, on voit qu'ils obéissent à la loi exponentielle caractéristique de l'absorption. La quantité d'oxyde de carbone dégagée est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée et peut lui servir de mesure. Désignant par I_0 la quantité de lumière incidente (égale d'après les nombres précédents à 1,17) :

(1) Sur un actinomètre à lévulose pour les rayons ultra-violets; influence de la concentration sur la vitesse de réaction photochimique. *C. R.*, 3 mars 1913, t. 156, p. 707.

désignant par I la quantité de lumière non absorbée ou lumière émergente, on peut écrire $I = I_0 e^{-KC}$ d'où $k = \frac{1}{c} \log \frac{I_0}{I}$ et le tableau précédent prend la forme en désignant la concentration par c, la lumière absorbée par I_0-I, la lumière émergente par I.

c....	$\frac{M}{40}$	$\frac{M}{30}$	$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{5}$	$\frac{M}{2}$	M	4M	5M	6M
$I_0 - I$	0,04	0,055	0,08	0,16	0,26	0,54	0,85	1,17	1,16	1,18
I....	1,13	1,115	1,09	1,01	0,91	0,63	0,32	0	0	0
k ...	1,38	1,42	1,42	1,49	1,25	1,24	1,29	—	—	—

La constance de la valeur de k, sans être excellente, est à peu peu près aussi bonne que dans les applications habituelles de la loi de masse en chimie.

Evaluons maintenant l'énergie radiante absorbée par la réaction photochimique. La lampe fonctionnant au régime 3amp,4 sous 50 volts, la puissance rayonnée est égale à 170 watts.

D'après les courbes d'énergie spectrale de la lampe à vapeur de mercure étudiées avec grand soin par MM. Fabry et Buisson (1) pour des régimes peu poussés, analogues à celui de l'expérience, on trouve seulement 0,008 de l'énergie radiante de la lampe sous forme d'énergie ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 0μ,3. Cette constatation est entièrement d'accord avec nos mesures au moyen de l'actinomètre à lévulose.

Parmi les expériences de la série précédente, nous choisirons celles correspondant aux fortes concentrations où toute l'énergie incidente est absorbée et où le dégagement gazeux est égal à 1cc,17 de gaz oxyde de carbone mesuré à la température du laboratoire qui était de 14°, ce qui correspond à 1cc,11 mesurés à 0°.

Comment l'énergie lumineuse rayonnée se répartit-elle dans l'espace? Dans le cas d'une source rayonnante ponctuelle, les surfaces d'égal éclairement sont des sphères, ce qui conduit à la loi de l'affaiblissement de l'éclairement en raison du carré des distances. Dans le cas d'un cylindre lumineux rayonnant, ce qui est le cas des lampes à mercure, la loi est différente.

Si le cylindre était indéfini, les surfaces d'égal éclairement seraient des cylindres concentriques, ayant pour axe l'axe de la lampe, ce qui conduirait à la loi de l'affaiblissement de l'éclairement, en raison de la première puissance de la distance.

En fait, j'ai trouvé *(loc. cit.)* pour une lampe verticale à mercure Heraeus, de 60 mm. de haut et 13 mm. de diamètre, dans le cas du lévulose, où, comme on l'a vu, l'action chimique, mesurée par le volume du gaz dégagé, est proportionnelle à la lumière absorbée, une loi d'affaiblissement de l'éclairement, suivant la puissance 3/2 de la distance, c'est-à-dire intermédiaire entre le cas de surfaces d'égal éclairement sphériques et le cas de surfaces d'égal éclairement cylindriques.

(1) Sur le rayonnement des lampes à vapeur de mercure, *C. R.*, 10 juillet 1911, t. 153, p. 93.

Voici en effet les nombres n de centimètres cubes de gaz oxyde de carbone dégagés à l'heure, à diverses distances d de la lampe mesurées en millimètres, ainsi que les valeurs des produits nd, $nd^{3/2}$, et nd^2.

d mm.	n cc. à l'heure	nd	$nd^{3/2}$	nd^2
14	3,12	436	161	612
19	2,10	399	174	759
23	1,66	382	183	880
31	1,08	335	186	1040
40	0,72	288	182	1155
61	0,40	244	190	1488

Tandis que le produit nd décroît, du commencement de la colonne à la fin, le produit nd^2 croît au contraire fortement, mais le produit $nd^{3/2}$ demeure à peu près constant. Seul, le premier nombre $nd^{3/2} = 161$ est un peu faible; mais on peut noter qu'entre tubes qui ne sont pas tournés au tour et ne sont pas rigoureusement cylindriques, il est difficile de répondre pour d d'une précision supérieure à 1 mm., et que si l'on admettait $d = 15$ mm., on trouverait $nd^{3/2} = 181$, nombre parfaitement acceptable.

Toutefois cette loi d'affaiblissement de l'éclairement suivant la puissance 3/2 de la distance n'est vraie que pour la lampe avec laquelle on l'a observée.

Avec une source ponctuelle l'éclairement diminuerait suivant la puissance 2 de la distance; avec un cylindre indéfini suivant la puissance 1.

Plus une lampe est courte, plus on se rapproche d'une distribution sphérique de l'éclairement c'est-à-dire de l'affaiblissement de l'éclairement en raison du carré des distances; plus la lampe est longue, plus on se rapproche d'une distribution cylindrique, c'est-à-dire de l'affaiblissement de l'éclairement en raison de la distance.

En fait, tandis qu'avec la lampe Heraeus verticale qui est relativement courte (60 mm. de haut et 13 mm. de diamètre), les mesures indiquent un affaiblissement de l'éclairement proportionnel à $d^{1,50}$ avec une lampe Westinghouse horizontale beaucoup plus longue (196 mm. de longueur éclairante et 18 mm. de diamètre), les mesures indiquent un affaiblissement de l'éclairement proportionnel à $d^{1,35}$.

On rend compte de cette loi en admettant que la surface d'égal éclairement est un cylindre ayant même axe que la lampe, et coiffé de deux demi-sphères à ses extrémités.

En faisant varier la longueur du cylindre, on peut retrouver les puissances de la distance, comprises entre le carré de la distance (longueur du cylindre = 0, distribution sphérique) et la 1re puissance (cylindre de longueur infinie, distribution cylindrique).

Dans le cas de la lampe Westinghouse 220 volts qui a servi aux mesures, on retrouve l'exposant 1,35 en attribuant au cylindre une longueur égale à 220 mm.

En fait, la longueur totale de la lampe, mesurée entre électrodes d'entrée et de sortie, suivant une droite parallèle à l'axe est égale à 225 mm. mais la longueur de la partie éclairante est moindre. Outre la partie centrale rectiligne du cylindre de quartz, de 18 mm.

de diamètre, elle comprend le réservoir à mercure et la houle de condensation qui sont brillamment illuminés. La longueur totale de cette partie éclairante, mesurée sur une droite parallèle à l'axe, est de 196 mm.

En première approximation, on pourrait adopter pour longueur du cylindre, la longueur de la partie éclairante, soit 196 mm., au lieu de la longueur 220 mm. calculée plus haut. Le résultat final du calcul n'en serait qu'assez peu influencé.

Quant au rayon du cylindre (et par suite des demi-sphères qui le coiffent), il est égal à la distance entre l'axe de la lampe et l'axe du tube à lévulose, c'est-à-dire d'après ce qui a été vu plus haut, à 34 mm.

J'admettrai donc finalement que la surface d'égal éclairement qui intervient dans le calcul de l'expérience est égale à :

$$S = 2\pi rh + 4\pi r^2$$

avec : $h = 220$ mm. et $r = 34$ mm.

ce qui donne : $S = 61500$ mm²

La section droite du tube à lévulose irradié est égale au produit de son diamètre intérieur 9 mm., par la hauteur de la solution 32 mm. :

$$s = 9 \times 32 = 288 \text{ mm}^2$$

Le tube à lévulose intercepte donc une fraction de l'énergie lumineuse irradiée par la lampe égale à :

$$\frac{s}{S} = 0{,}004685$$

Finalement la puissance lumineuse rayonnée captée pour l'action chimique est égale à :

$$W = 170 \times 10^7 \times 0{,}004685 \times 0{,}008 = 6{,}373 \times 10^4 \text{ ergs par seconde}$$

Cette énergie libère $1^{cc},11$ de gaz oxyde de carbone à l'heure. Si on note qu'une molécule-gramme correspond à 22400 cc. et qu'une heure contient 3600 secondes, on en conclut que $1^{cc},11$ à l'heure correspond à $\frac{1{,}11}{22400 \times 3600}$, c'est-à-dire à $1{,}38 \times 10^{-8}$ molécules-grammes par seconde.

Si $1{,}38 \times 10^{-8}$ molécules-grammes sont libérés par $6{,}37 \times 10^4$ ergs, une molécule-gramme sera libérée par :

$$W = \frac{6{,}37 \times 10^4}{1{,}38 \times 10^{-8}} = 4{,}616 \times 10^{12} \text{ ergs.}$$

D'après ce qui a été dit, on doit poser pour le lévulose $N = 10^{15}$, d'où :

$$H = \frac{W}{N} = \frac{4{,}616 \times 10^{12}}{10^{15}} = 4{,}616 \times 10^{-3} \text{ ergs. seconde}$$

Telle est la valeur du quantum H d'entropie radiante rapporté à la molécule-gramme.

Si on veut obtenir le quantum h rapporté à la molécule vraie, il suffit de le diviser par le nombre d'Avogadro :

$$h = \frac{4,616 \times 10^{-3}}{6,1 \times 10^{23}} = 7,57 \times 10^{-27} \text{ ergs. seconde}$$

On retrouve ainsi le quantum de Planck $6,55 \times 10^{-27}$ erg-seconde au degré de précision que comporte le calcul précédent.

Il est à peine utile de faire remarquer qu'en raison de la multiplicité des données utilisées, le mode de calcul développé plus haut ne saurait avoir la précisiou de celui de Planck.

Par contre, il a l'avantage de faire ressortir clairement le sens physico-chimique de la constante de Planck, qui a paru si énigmatique à tous les participants du Congrès de Bruxelles (équivalent photochimique) et son analogie avec la constante de Faraday (équivalent électrochimique).

De même que la charge élémentaire d'électricité ($e = 1,58 \times 10^{-20}$ unités C.G.S) représente *l'atome d'électricité* ou *électron*, de même la charge élémentaire d'entropie radiante ($h = 6,55 \times 10^{-27}$ unités C.G.S.) représente *l'atome d'entropie radiante* ou quantum d'action pour lequel je proposerai le nom de *radion*. L'avantage de ce nom c'est qu'il ne prête pas à la même équivoque que le mot quantum, qui, pour certains auteurs, désigne un quantum d'énergie, et pour d'autres un quantum d'action.

En envisageant les choses sous cet angle, la discontinuité trouvée par Planck dans le rayonnement est analogue aux discontinuités qu'on rencontre dans la vaporisation ou dans l'électrolyse.

Ainsi l'ébullition normale d'un liquide (vaporisation à température constante), consiste dans l'émission saccadée de petites bulles qui, dans le cas où la température serait de 0° et la pression de 1 atm. auraient un volume de $1,84 \times 10^{-20}$ centimètres cubes). L'accroissement du volume gazeux est donc discontinu. Pour produire l'ébullition on chauffe le liquide au moyen d'une source extérieure, mais si la quantité d'énergie fournie est trop faible, le liquide n'émet pas une demi-bulle, ou un quart de bulle: il n'émet rien du tout. Puis le liquide absorbe une nouvelle quantité d'énergie; quand celle-ci est suffisante, il émet une seconde bulle, et ainsi de suite. Ce qui est remarquable, c'est que, quel que soit le liquide vaporisé, le volume de chaque bulle élémentaire est le même.

De même la décomposition électrolytique se fait par saccades. La source électrique verse dans la cuve électrolytique de l'énergie par les électrodes d'entrée et de sortie. Quand le paquet d'énergie est suffisant, un premier ion qui transporte une quantité d'électricité $1,58 \times 10^{-20}$ est mis en liberté; puis il faut attendre un second paquet d'énergie pour qu'il y ait mise en liberté d'un second ion, etc. D'ailleurs, comme dans la vaporisation, l'unité élémentaire de capacité énergétique, c'est-à-dire ici la charge électrique, est indépendante de la nature du corps: et la même pour tous les ions

monovalents, qu'il s'agisse du sodium, dn potassium, de l'argent, etc.

Il n'en va pas autrement du mécanisme du rayonnement tel qu'il a été découvert par Planck. Dans les descriptions précédentes de la vaporisation et de l'électrolyse, on a reconnu le mécanisme des quanta. Tous ces phénomènes (vaporisation, électrolyse, rayonnement) consistent dans la mise en liberté saccadée, non pas d'atomes d'énergie, mais *d'atomes de capacité d'énergie*. Le rayonnement, en particulier, consiste dans l'émission discontinue de radions et la valeur de ceux-ci est indépendante de la nature de la source lumineuse : charbon, platine, tungstène, etc.

La théorie des *quanta* sur laquelle on a tant disserté dans ces dernières années, en l'envisageant au point de vue spécial des phénomènes du rayonnement, montre simplement que la discontinuité déjà constatée dans l'énergie gazeuse et dans l'énergie électrique se retrouve dans l'énergie radiante.

Les changements chimiques se faisant par sauts brusques, il est naturel qu'il en soit de même des changements physiques corrélatifs. En somme, la matière impose sa structure discontinue aux facteurs de capacité des diverses énergies dont elle est le siège.

J'estime donc que la théorie des quanta cadre très bien avec les conceptions chimiques courantes : c'est une généralisation remarquable qui étend à l'énergie radiante des conceptions dont la justesse avait été depuis longtemps reconnue pour les autres formes d'énergie.

Avant de quitter cette partie du sujet, il ne me paraît pas inutile de dire quelques mots de certaines objections qui ont été faites à la loi des équivalents photochimiques.

Celle-ci indique que l'apparition d'une unité matérielle chimique (équivalent) est liée à celle d'une unité de capacité énergétique, c'est-à-dire d'une unité d'entropie radiante (radion).

Pour qu'il en soit ainsi, il faut qu'on se trouve au point d'équilibre et que la réaction soit réversible.

Considérons une réaction photochimique bien connue et étudiée déjà par Berthollet, Gay-Lussac et Thénard : la combinaison de l'hydrogène et du chlore. Il suffit d'éclairer le mélange par un rayon ultraviolet pour déterminer sa combinaison explosive. Il y a là un déclanchement qui détermine une réaction qui avait tendance à se faire et qui n'était arrêtée que par les résistances passives. Dans ces conditions il n'y a manifestement aucun rapport entre la quantité d'entropie radiante versée sur le système par le rayon ultraviolet et la quantité de composé chimique formé.

Croire le contraire, c'est raisonner comme un chimiste qui évaluerait l'énergie d'une allumette par la quantité de chaleur dégagée dans l'incendie qu'elle a allumé.

Or, toute la photochimie est dominée par une distinction capitale posée dès 1865 par Marcellin Berthelot et sur laquelle il a insisté bien souvent (1).

(1) *Revue des cours publics pour 1865*. Cf. également *Nouvelles recherches de thermochimie. Réactions endothermiques et exothermiques. Sur l'action chimique de la lumière* (*Ann. Chim. Phys.*, 1869, t. 18, p. 83).

Il existe deux catégories d'actions chimiques de la lumière. Les premières sont les réactions irréversibles qui tendent à se produire spontanément avec abaissement du niveau énergétique du système. La lumière ne fournit pas aux dépens de son énergie propre, l'énergie de la réaction chimique. « La lumière, a dit Berthelot, *(loc. cit.)* joue un rôle analogue à celui d'une allumette qui servirait à incendier un bûcher. »

Les secondes sont les actions réversibles, qui entraînent relèvement du niveau énergétique. C'est bien la lumière qui fournit l'énergie nécessaire à l'élévation du niveau. Ces réactions sont beaucoup plus rares dans le domaine de la lumière visible que les premières. M. Berthelot a réussi à en signaler à peine un petit nombre de ce type réversible et endothermique, propres par conséquent à évaluer correctement le travail chimique de la lumière. L'étude de l'ultraviolet m'a permis d'en multiplier beaucoup le nombre : j'ai cité plus haut la décomposition des cétoses dont j'ai fait l'étude complète. L'intérêt de ces études a été de montrer qu'avec l'ultraviolet on sort de la zone des résistances passives, et on pénètre dans la zone des réactions photochimiques réversibles. Un contraste analogue se rencontre en Chimie minérale. La plupart des réactions à la température ordinaire sont irréversibles. Seul l'emploi des hautes températures a permis à H. Sainte-Claire Deville de découvrir la dissociation, c'est-à-dire de pénétrer dans la *zone des réactions réversibles*. De même l'emploi des hautes fréquences vibratoires (ultraviolet) a été nécessaire pour pénétrer dans la *zone des réactions photochimiques réversibles*. La photochimie des hautes fréquences vibratoires est analogue à la chimie des hautes températures et la lampe à vapeur de mercure joue en quelque sorte le rôle du four électrique : tel est le point de vue directeur de mes recherches, que l'expérience a vérifié d'une manière complète.

Mais, il faut bien le dire, cette distinction fondamentale des réactions spontanées avec abaissement du potentiel chimique, et des réactions réversibles provoquées, accompagnées d'élévation du potentiel, est encore assez mal comprise aujourd'hui. C'est ainsi que dans de nombreuses études sur la loi de l'équivalent photochimique, les auteurs font appel indifféremment à la première catégorie de réactions : il est à peine utile de remarquer que de tels calculs n'ont aucun sens.

V. — Deux cas particuliers de la loi des capacités moléculaires équivalentes. Les équivalents d'entropie et les équivalents en surface.

On a indiqué plus haut comment se présente la loi des capacités moléculaires équivalentes dans le cas de l'énergie élastique des gaz et dans le cas de l'énergie électrique. Il n'est pas superflu de dire quelques mots du cas de l'énergie thermique.

Là aussi il n'est guère douteux que l'apparition d'une molécule dans un processus physico-chimique réversible corresponde, quel que soit le corps, à une même variation du facteur de capa-

cité, c'est-à-dire de l'entropie. M. Le Chatelier a fait remarquer le premier, dans son classique Mémoire sur les « Equilibres chimiques », que lors de la dissociation de divers systèmes on trouvait pour le quotient $\frac{L}{T}$ (c'est-à-dire pour la variation d'entropie) L désignant la chaleur latente de réaction, des valeurs numériques voisines entre elles et du même ordre de grandeur que le quotient analogue de la loi de Desprez-Trouton relative à l'apparition d'une molécule-gramme gazeuse dans le phénomène de la vaporisation sous la pression atmosphérique.

Plus tard MM. Matignôn et de Forcrand ont vérifié et précisé cette loi. Toutefois les écarts restent considérables; la constante peut varier de 15 0/0 quand on passe d'un système à un autre. Et, comme le dit M. Le Chatelier (1), il convient de voir là « l'indication d'une loi dont l'énoncé n'est pas encore complètement connu » (2).

Il n'est donc pas possible de déterminer exactement par cette voie l'*atome d'entropie thermique*, comme on a déterminé l'*atome de charge électrique (électron)* $e = 1{,}58 \times 10^{-20}$ par la loi des équivalents électrochimiques et l'*atome d'entropie radiante* (radion) $h = 6{,}55 \times 10^{-27}$ par la loi des équivalents photochimiques.

Toutefois, on peut remarquer que la chaleur spécifique (quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de l'unité de poids d'un corps de 1 degré), se présente comme le quotient d'une quantité de chaleur (c'est-à-dire d'une énergie) par une température. Elle a donc les mêmes dimensions que l'entropie thermique. Aussi peut-on adopter, dans la pratique, comme unité de mesure d'entropie, la capacité calorifique d'un gaz monoatomique. Rapportée à l'*atome gramme*, cette grandeur est égale à $\frac{3}{2}$ R (*R* désignant la constante de l'état gazeux parfait), soit 3 calories, ou $1{,}25 \times 10^8$ unités C.G.S.

$$S = 1{,}25 \times 10^8 \text{ unités C.G.S.}$$

Si on divise ce nombre par 61×10^{22} on obtient le quantum d'entropie thermique rapporté à l'atome vrai :

$$s = 2 \times 10^{-16} \text{ unités C. G. S}$$

(1) Le Chatelier, *Leçons sur le carbone, la combustion et les lois chimiques*, 1908, p. 196.

(2) J'ai précisé ma manière de voir dans une note présentée le 7 mai 1915 à la Société de Physique en réponse à une observation de M. J. Duclaux qui croyait avoir trouvé un atome d'énergie thermique, un atome d'énergie radiante et avoir démontré leur égalité. J'ai fait voir que les calculs de M. Duclaux étaient illusoires, son prétendu atome d'énergie thermique pouvant prendre toutes sortes de valeurs jusqu'à zéro, suivant la pression. J'ai montré de plus que l'atome d'énergie n'a pas de sens physique, que seuls existent l'atome d'entropie thermique et l'atome d'entropie radiante. Il n'y a d'ailleurs pas lieu de se demander si ces atomes sont égaux, car ils représentent des grandeurs aussi différentes que peuvent l'être le mètre et le kilogramme.

L'importance des 3 atomes élémentaires de capacité e, h, s c'est qu'ils représentent des *invariants* ; ils sont indépendants des circonstances extérieures et notamment de la température et de la pression.

Tel n'était pas le cas pour l'élément de volume v que nous avait donné la loi des équivalents en volume de Gay-Lussac. Il varie en raison inverse de la pression (Mariotte) et en raison directe de la température absolue (Gay-Lussac). Aussi l'invariant, dans le cas des gaz parfaits, n'est-il pas v mais $\frac{pv}{T}$ c'est-à-dire r (constante de l'état gazeux parfait).

On remarquera d'ailleurs que puisque $s = \frac{3}{2} r$, cet invariant n'est pas distinct au fond de r. C'est pourquoi l'on dit souvent que les 3 invariants fondamentaux sont r, e et h.

Le premier résulte des découvertes de Gay-Lussac; le second de celles de Faraday; le troisième de celles de Planck. Le dernier ne présente pas moins d'importance que les deux premiers, et la postérité classera le grand physicien allemand à côté de ses deux illustres précédesseurs.

Je voudrais maintenant indiquer d'un mot comment la notion des capacités moléculaires équivalentes m'a amené à reconnaître qu'il existe une loi des *équivalents en surface*, analogue à la loi des *équivalents en volume* de Gay-Lussac.

Tout d'abord on sait par les recherches d'Eotvos, de Ramsay et Shields, que l'on peut considérer pour les liquides une énergie moléculaire de surface, qui varie avec la température d'une manière analogue à l'énergie moléculaire de volume des gaz.

Il est possible d'aller plus loin.

La formule des gaz parfaits diffère des formules des gaz réels, telles que la formule de Van der Waals, en ce que ces dernières contiennent un terme $\frac{a}{v^2}$, dit *pression capillaire* (ou pression interne), qui ne s'annule que quand le volume devient infiniment grand. A cet état, la pression capillaire disparaît, *toute l'énergie du fluide est sous forme d'énergie du volume*. Le fluide obéit à l'équation des gaz parfaits :

$$pv = RT$$

et la loi d'Avogadro-Ampère, d'après laquelle dans des conditions comparables (égales pressions et égales températures) une molécule-gramme de n'importe quel gaz occupe le même volume, devient rigoureuse.

J'ai trouvé (1) qu'il existe *un cas inverse*, celui où le liquide est étalé en couche capillaire mince et où *toute l'énergie est sous forme d'énergie de surface*. Le fluide obéit alors à une formule simple, l'équation caractéristique de la phase capillaire :

$$AS = \frac{9}{4} R(T_c - T)$$

(1) On trouvera l'exposé développé de cette théorie dans mon mémoire de 1916 à la Société des Electriciens.

A représentant la tension superficielle, S la surface, T_c la température critique. Sous cet état, dans des conditions comparables (tensions superficielles égales et égales distances des points critiques) une molécule-gramme de n'importe quel liquide occupe la même surface.

On arrive ainsi à la notion des *équivalents en surface* qui est analogue à la notion des *équivalents en volume* de Gay-Lussac, à la notion des *équivalents électrochimiques* de Faraday et des *équivalents photochimiques* de Planck.

Nous trouvons donc pour le facteur de capacité de l'énergie capillaire, c'est-à-dire pour la surface, une unité naturelle élémentaire, mais cette unité n'est pas un invariant : elle varie avec la température et la tension superficielle. La fonction qui joue le rôle d'invariant est :

$$\frac{AS}{T_c - T} = k$$

Toutefois cette constante k n'est pas indépendante de l'invariant s ou de l'invariant r puisque l'on a :

$$k = \frac{9}{4} r = \frac{3}{2} s$$

En définitive, il n'y a que 3 invariants : r, e, h.

A ces trois invariants, la physique en ajoute un quatrième : la vitesse de la lumière c. On sait quel rôle capital joue cet invariant dans la théorie de la relativité.

Le nombre des invariants est en rapport avec le nombre de grandeurs indépendantes caractérisant les phénomènes physiques.

Ainsi les phénomènes purement mécaniques peuvent s'exprimer en fonction de 3 grandeurs : longueur, masse et temps. Le nombre d'invariants mécaniques est égal à deux : c et h.

Elargissons notre domaine. Pour y faire rentrer les phénomènes thermiques, il faut ajouter une nouvelle grandeur, qui ne se ramène pas aux grandeurs mécaniques, la température. Avec la température, s'introduit l'invariant r.

Elargissons encore notre domaine. Faisons y rentrer les phénomènes électriques. Il faut ajouter une nouvelle grandeur, non réductible aux grandeurs mécaniques ou thermiques, la quantité d'électricité. Avec elle s'introduit l'invariant e.

En définitive pour n grandeurs indépendantes, on ne trouve jamais que $n - 1$ invariants.

On peut conclure de là, comme je l'ai développé dans la partie de mon mémoire de 1916 à la Société des électriciens, consacrée à la théorie des dimensions, qu'il est illusoire de chercher un système d'unités de longueur, de temps, etc., méritant le nom *d'absolu* et indépendant de toute convention arbitraire.

Inversement l'idée, parfois exprimée en ces dernières années, que l'on puisse diminuer le nombre des invariants fondamentaux en ramenant l'un d'eux aux trois autres, ne paraît pas moins illusoire ;

la théorie des dimensions forme un ensemble dont les bases paraissent aujourd'hui assez bien établies pour qu'on puisse s'appuyer sur elles avec confiance.

VI. — La distinction des facteurs de tension et de capacité permet l'application de la loi de l'isoéquilibre a l'énergie radiante.

L'intérêt qu'il y a à reconnaître pour chaque forme d'énergie quelles sont les grandeurs physiques qui représentent le facteur de tension et le facteur de capacité apparaît clairement si l'on remarque que cette simple notion suffit pour appliquer immédiatement une loi capitale (1), la loi de l'isoéquilibre.

La loi de l'isoéquilibre, à l'énoncé de laquelle est attaché le nom de M. Le Chatelier, représente la manière la plus élégante et la plus féconde d'appliquer les deux principes de la Thermodynamique aux réactions physico-chimiques. Elle englobe sous un même énoncé général une série de lois particulières, découvertes successivement par Clapeyron, Gibbs, Lippmann, etc. La plus importante au point de vue des applications est aussi celle qui fut trouvée la première : c'est l'équation de Clapeyron sur les changements d'état. Plus tard, Gibbs trouva des équations de même forme pour les phénomènes capillaires et pour les phénomènes électriques; et la saisissante analogie de ces formules fut précisément le trait qui permit d'y reconnaître une loi applicable aux diverses formes d'énergie.

Cette loi s'applique aux réactions réversibles, effectuées à potentiels constants (à tensions constantes), à partir de l'état d'équilibre. Soit une réaction qui comporte des échanges entre diverses formes d'énergie. La loi d'isoéquilibre peut s'énoncer ainsi :

La somme des produits de chaque espèce d'énergie par la différentielle logarithmique de son facteur de tension est égale à zéro.

Prenons une réaction très générale où interviennent des énergies, capillaire AS, spatiale PV, thermique Λ, électrique EQ, radiante W, chimique Γ; ΔS, ΔV, ... représentant les variations des facteurs respectifs de capacité pendant la réaction, on peut écrire, comme l'a indiqué M. le Chatelier, en conservant certains termes communs au numérateur et au dénominateur, de manière à laisser en évidence la symétrie de la formule :

$$A\Delta S\frac{dA}{A} + P\Delta V\frac{dP}{P} + \Delta\Lambda\frac{dT}{T} + E\Delta Q\frac{dE}{E} + \Delta W\frac{dN}{N} + \Delta\Gamma\frac{d\Phi}{\Phi} = 0$$

(1) Les considérations qui suivent ont déjà été indiquées par moi dans des communications faites à diverses Sociétés scientifiques, notamment dans des notes variées publiées de 1910 à 1915 dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, et spécialement dans une Conférence du 5 mars 1915 à la Société française de Physique : *Sur les relations de l'énergie radiante avec les autres formes d'énergie*, ainsi que dans mon mémoire à la Société des Électriciens.

Cette formule peut encore s'écrire, en mettant en évidence les deux facteurs de chaque espèce d'énergie :

$$\Delta S dA + \Delta V dP + \Delta \Sigma dT + \Delta Q dE + \Delta \Pi dN + \Delta M d\Phi = 0$$

Ces formules montrent bien que dans le cas des phénomènes réversibles toutes les espèces d'énergie se comportent d'une manière symétrique. L'énergie thermique et l'énergie radiante n'y figurent pas autrement que l'énergie mécanique ou l'énergie électrique. Il n'y a pas de différence entre les énergies dites *supérieures* et les énergies dites *inférieures* ou *dégradées*. Ce n'est que dans les phénomènes irréversibles que les énergies supérieures tendent à se dégrader; mais cette dégradation n'implique pas, comme on l'a toujours dit jusqu'ici, qu'elles tendent à tomber sous la forme thermique; elles peuvent aussi bien se dégrader sous la forme radiante. C'est ce qui se produit en particulier pour l'énergie électrique ; toutes les fois qu'un courant varie d'intensité (par exemple quand il commence ou quand il finit), une partie de l'énergie se dissipe sous forme d'ondulations électromagnétiques.

Une réaction où figureraient toutes les énergies de la formule générale serait trop compliquée pour être suivie expérimentalement; pratiquement on se borne à considérer les échanges entre deux formes d'énergie, exceptionnellement entre trois formes.

Les termes 1 et 3 donnent la relation de Gibbs sur le réchauffement ou le refroidissement des membranes capillaires par variation de surface :

$$\Delta S dA + \Delta \Lambda \frac{dT}{T} = 0$$

Les termes 2 et 3 donnent la classique relation de Clapeyron sur les chaleurs latentes de transformation :

$$\Delta V dP + \Delta \Lambda \frac{dT}{T} = 0$$

Les termes 3 et 4 donnent l'équation de Gibbs-Helmholtz sur les piles :

$$\Delta Q dE + \Delta \Lambda \frac{dT}{T} = 0$$

Les termes 1 et 4 donnent l'équation de Lippmann sur les phénomènes électrocapillaires :

$$\Delta S dA + \Delta Q dE = 0$$

Les termes 2 et 4 donnent la variation de force électromotrice des piles avec la pression mesurée par M. Gilbault :

$$\Delta V dP + \Delta Q dE = 0$$

Conservons les termes 3 et 4; nous aurons la relation de l'énergie radiante et de l'énergie calorifique :

$$\Delta A \frac{dT}{T} + \Delta W \frac{dN}{N} = 0$$

ΔA et ΔW représentent les énergies latentes de transformation à température ou fréquence constantes. Si l'énergie radiante est de nature purement thermique, c'est-à-dire si l'énergie émise émane du corps chaud et si l'énergie absorbée est totalement transformée en chaleur, ΔA et ΔW représentent la même quantité d'énergie, qui ne disparaît sous forme de chaleur sensible que pour reparaître sous forme de chaleur rayonnante et *vice versa*. On a donc $\Delta A = -\Delta W$ et par suite :

$$\frac{dT}{T} = \frac{dN}{N}$$

On reconnaît là la loi du déplacement des couleurs ou loi de Wien. De la manière dont elle vient d'être établie comme cas particulier de l'équation générale, il résulte qu'elle n'est vraie que dans le cas où il y a équilibre réversible entre l'énergie thermique et l'énergie radiante, ou, ce qui revient au même, dans le cas du corps noir (radiateur intégral). Ce cas se trouve réalisé dans une enceinte à température uniforme. La loi s'applique dans ces conditions à *toute radiation monochromatique du radiateur intégral*. Par contre, ce serait une erreur de vouloir l'appliquer à une *source monochromatique* telle qu'une flamme d'alcool à vapeur de sodium, ou même à une lame de platine incandescent dont le rayonnement n'obéit pas aux lois du corps noir.

La loi du déplacement des couleurs a été établie théoriquement par Wien au moyen de calculs basés sur la considération de certains cycles réversibles, en imaginant des corps de pompes à pistons mobiles, dont les parois sont soit des sources d'émission lumineuse, soit des miroirs parfaitement réfléchissants. On voit avec quelle facilité on la déduit des lois générales de la Thermodynamique, sans se référer à aucun cycle, dès lors qu'on a reconnu que la fréquence N joue le rôle de facteur de tension de l'énergie radiante. Il est bien connu d'ailleurs qu'on arrive, pour toutes les formes d'énergie, aux mêmes équations soit par l'emploi de cycles spéciaux, soit par celui de formules générales.

L'emploi de la formule permet d'établir les relations de l'énergie radiante avec les autres formes d'énergie. Je me contenterai de remarquer que la relation avec l'énergie électrique est donnée par l'équation :

$$\Delta Q dE + \Delta W \frac{dN}{N} = 0$$

analogue à l'équation de Gibbs pour les piles. Les conséquences sont analogues. Dans un couple actino-électrique réversible, l'énergie radiante ne serait transformée exactement en énergie électrique que si la force électromotrice était indépendante de la

fréquence de la radiation incidente. Si $\frac{dE}{dN} \gtrless o$, le couple se réchauffe ou se refroidit au détriment du milieu ambiant.

VII. — Les deux cas spéciaux du gaz parfait et du radiateur parfait pour lesquels la variation d'énergie interne est nulle permettent de mesurer rigoureusement la température absolue.

D'après la formule de Clapeyron, dans les changements d'état, la variation d'énergie interne ΔU (chaleur latente de transformation, mesurable au calorimètre) est représentée par :

$$\Delta U = \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) \Delta v$$

p représentant la pression et Δv la variation de volume.

Il résulte des théories de Gibbs que la variation d'énergie interne peut être représentée d'une manière analogue dans le cas de l'énergie capillaire (réchauffement ou refroidissement des membranes par variation de surface) :

$$\Delta U = \left(T \frac{\partial A}{\partial T} - A\right) \Delta S$$

A représentant la tension superficielle, et ΔS la variation de surface ; ainsi que dans le cas de l'énergie électrique :

$$\Delta U = \left(T \frac{\partial E}{\partial T} - E\right) \Delta Q$$

E représentant la force électromotrice, et ΔQ la quantité d'électricité consommée.

En rapprochant ces trois expressions, on constate qu'elles rentrent dans un même type :

$$\Delta U = \left(T \frac{\partial I}{\partial T} - I\right) \Delta C$$

I désignant le facteur de tension de l'énergie considérée et C le facteur de capacité.

L'expression analogue relative à l'énergie radiante, sera :

$$\Delta U = \left(T \frac{\partial N}{\partial T} - N\right) \Delta H$$

En général, les mesures calorimétriques montrent que la variation ΔU n'est pas nulle. Elle devient seulement très petite quand les forces internes, qui s'exercent entre molécules, sont elles-mêmes faibles. Tel est notamment le cas pour la détente des gaz réels dans le vide. Gay-Lussac, puis Joule qui répéta son expé-

rience, ne trouvèrent pas de variation de température dans le calorimètre. On sait aujourd'hui que cette variation existe, mais qu'elle est très faible.

Il n'existe que deux cas où la variation d'énergie interne soit strictement nulle. Ce sont ceux du gaz parfait et du radiateur parfait (corps noir). Les forces de cohésion doivent donc être regardées comme nulles dans ces systèmes.

On voit que cette constatation mène immédiatement aux deux mesures les plus parfaites que nous possédons à l'heure actuelle pour mesurer les températures puisqu'on en tire :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{p}{p_0}$$

et :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{N}{N_0}$$

Il y a là un rapprochement frappant entre le gaz parfait et le radiateur parfait.

VIII. — La loi des capacités moléculaires équivalentes et la mesure de l'affinité chimique par le facteur de tension des diverses formes d'énergie.

Le rapprochement de la loi des capacités moléculaires équivalentes et de la loi de l'isoéquilibre jette un jour nouveau sur un problème souvent débattu depuis un siècle : celui de la mesure de l'affinité chimique.

Un corps qui tombe, une masse d'eau qui s'écoule tendent à passer d'un niveau géodésique supérieur à un niveau géodésique inférieur; une masse électrique tend à passer d'un niveau électrique supérieur à un niveau inférieur, etc. De même, toute transformation spontauée d'un système chimique se fait dans un sens tel que le potentiel chimique décroisse.

Les problèmes relatifs à l'énergie chimique présentent, comme ceux relatifs à l'énergie thermique, des difficultés qu'on ne rencontre pas dans ceux qui concernent l'énergie mécanique ou l'énergie électrique. Cela tient à ce que, ni pour l'énergie thermique, ni pour l'énergie chimique, on ne sait mesurer directement les deux facteurs (tension et capacité). Mais tandis que pour l'énergie thermique le facteur de tension (température) a un sens physique bien clair, le facteur de capacité (entropie) étant au contraire obscur, pour l'énergie chimique c'est l'inverse qui se produit : le facteur de capacité (nombre de molécules) s'obtient par l'analyse, tandis que le facteur de tension (affinité ou potentiel chimique) échappe à la détermination directe. Le rapprochement des lois de l'isoéquilibre et des capacités moléculaires équivalentes permet cependant de se rendre compte de la manière dont on peut faire cette mesure en la ramenant à celle d'un facteur quelconque de tension d'une autre forme d'énergie au moyen de cycles réversibles.

Commençons par l'énergie électrique. Les rapports de l'énergie

chimique et de l'énergie électrique s'obtiennent en écrivant les deux termes correspondants de l'équation donnée plus haut :

$$\Delta Q dE + \Delta M d\Phi = 0$$

Dans le cas des piles hydro-électriques réversibles, la loi de Faraday (loi des équivalents électrochimiques) indique qu'il y a proportionnalité entre ΔQ et ΔM. Au passage d'une certaine quantité d'électricité, soit 1 coulomb, correspond la mise en liberté de $\frac{1}{96500}$ d'équivalent-gramme du corps. Il y a donc aussi proportionnalité entre $d\Phi$ et dE et la force électromotrice peut être prise pour mesure de l'affinité chimique. A cause de la facilité et de la précision des mesures électriques, c'est une relation dont on fait souvent usage.

On dit souvent que cette propriété est particulière à la force électromotrice. Il n'en est rien. Elle s'applique aussi bien à la pression. L'équation :

$$\Delta V dP + \Delta M d\Phi = 0$$

indique que, puisque en vertu de la loi de Gay-Lussac il y a proportionnalité entre ΔV et ΔM dans le cas des systèmes gazeux, la pression de dissociation peut, dans les réactions réversibles, servir de mesure à l'affinité chimique.

Il en est de même pour l'énergie radiante : dans toute réaction photochimique réversible, l'affinité est mesurée par la fréquence vibratoire (potentiel photochimique).

De même que l'affinité de deux corps A et B peut être évaluée par la force électromotrice ou potentiel électrique nécessaire pour produire l'électrolyse, elle peut l'être par la fréquence vibratoire ou potentiel lumineux nécessaire pour produire la rupture par la lumière ou photolyse. C'est ce que j'ai vérifié par la longue série d'expériences photochimiques publiées de 1910 à 1915 qui montrent qu'en effet les combinaisons les moins stables sont décomposées par les rayons visibles, tandis que les plus stables exigent des rayons ultra-violets de courte longueur d'onde.

Écrivons en effet les deux termes de la formule relatifs à l'énergie radiante et à l'énergie chimique :

$$\Delta H dN + \Delta M d\Phi = 0$$

La loi des capacités moléculaires équivalentes indique dans ce cas (loi des équivalents photochimiques) qu'il y a proportionnalité entre ΔH et ΔM. La décomposition d'un équivalent-gramme dans un processus photochimique exige toujours une même quantité d'entropie radiante 4×10^{-3} erg-seconde. Par suite on peut poser :

$$dN = d\Phi$$

La démonstration expérimentale que j'ai donnée de la possibilité de mesurer, dans les réactions photochimiques, l'affinité chimique par la fréquence vibratoire, se présente par contre-coup comme une vérification de la loi des équivalents photochimiques.

En somme, le rapprochement des deux lois de l'isoéquilibre et des capacités moléculaires équivalentes montre que, dans les conditions d'équilibre réversible entre l'énergie chimique et les autres formes d'énergie, le potentiel chimique (affinité) peut être mesuré par n'importe lequel des potentiels (facteurs de tension) des autres formes d'énergie : température, pression, force électromotrice, fréquence vibratoire, etc.

Il importe de garder présent à l'esprit le fait que dans les équations précédentes il s'agit d'échanges d'énergie au point d'équilibre, dans des conditions réversibles.

Un exemple typique est celui de l'accumulateur : à la charge on verse dans l'appareil l'énergie électrique qui s'emmagasine sous forme d'énergie chimique ; à la décharge l'énergie chimique se transforme en énergie électrique.

Prenons le cas des échanges entre l'énergie chimique et l'énergie radiante. Dire qu'il y a réversibilité, c'est dire que la lumière d'une fréquence donnée envoyée sur le système chimique y produit une réaction déterminée et qu'inversement la réaction s'accompagne d'une émission de lumière de fréquence définie.

Ce dernier point paraît d'abord insolite. On n'est pas habitué à associer à l'idée de réaction chimique l'idée d'émission de lumière. Dans la pratique cette émission passe presque toujours inaperçue, soit qu'elle soit trop faible pour être saisie (étant donné que les chimistes n'ont pas l'habitude d'opérer dans l'obscurité), soit qu'elle se produise en dehors du spectre visible. Cependant, il faut bien admettre la généralité du phénomène si l'on veut appliquer les principes de la thermodynamique.

C'est pourquoi, il y a une douzaine d'années, j'ai exprimé l'idée que cette émission de lumière présentait un caractère beaucoup plus général qu'on ne l'admettait à ce moment.

J'ai d'ailleurs, par de très nombreuses expériences exécutées avec les rayons ultra-violets, montré que les réactions photochimiques offraient une variété insoupçonnée avant ces études, qui ont beaucoup élargi ce chapitre de la science.

Depuis, d'autres physiciens ont renchéri sur ce point de vue, et émis, en ces dernières années, l'idée que toutes les réactions chimiques, quelles qu'elles soient, peuvent se ramener à des actions de radiations, et que les théories chimiques futures remplaceront les formules énergétiques par des formules ne mettant en jeu que les fréquences caractéristiques de chaque réaction.

C'est là, à mon sens, une exagération ; les formules classiques des équilibres où interviennent la température, la pression, les chaleurs de réaction ne sont pas encore près d'être détrônées et il ne semble pas que l'on puisse faire rentrer toute la chimie dans les cadres de la photochimie.

IX. — Cinétique des réactions photochimiques.

La connaissance des facteurs d'intensité et de capacité d'une forme d'énergie donnée permet de déterminer la vitesse que prend

une particule quand elle tombe d'un certain niveau énergétique. (1)

Quand un corps de poids p et de masse m subit une chute de niveau verticale $\mathcal{H}$, il prend une vitesse v :

$$\frac{1}{2} mv^2 = p\mathcal{H}, \qquad v = \sqrt{2 \frac{p}{m} \mathcal{H}}$$

Le facteur de capacité de l'énergie de pesanteur est le poids ; le facteur de tension est le niveau $\mathcal{H}$.

De même, dans le cas de l'énergie thermique, les molécules d'un gaz portées à la température T prennent une vitesse de translation v :

$$\frac{1}{2} mv^2 = s\mathrm{T}, \qquad v = \sqrt{2 \frac{s}{m} \mathrm{T}}$$

$s = 2 \times 10^{-16}$ représente le facteur de capacité de l'énergie thermique.

De cette dernière formule on déduit par exemple qu'à la température de la glace fondante $T = 273°$, la vitesse des molécules d'hydrogène ($m = 2$) est 1850 m par seconde, celle des molécules d'oxygène ($m = 32$), 460 m par seconde, celle des molécules de mercure ($m = 200$), 185 m par seconde. La molécule de mercure qui est 100 fois plus lourde que celle d'hydrogène est animée d'une vitesse 10 fois moindre.

Passons au cas de l'énergie électrique. Si la surface d'un métal est portée au potentiel E par irradiation au moyen de rayons de courte longueur d'onde (le plus souvent on mesure E par le potentiel antagoniste nécessaire pour arrêter l'émission), les électrons de masse m et de charge électrique e sont projetés avec la vitesse v :

$$\frac{1}{2} mv^2 = e\mathrm{E}, \qquad v = \sqrt{2 \frac{e}{m} \mathrm{E}}$$

Comme $\frac{e}{m} = 1{,}77 \times 10^7$, on voit que pour $E = 1$ volt (10^8 unités C. G. S.) la vitesse d'émission des électrons est de 595 km. par seconde.

La comparaison des trois formules précédentes indique que, quel que soit le mode d'énergie envisagé, la vitesse des particules est égale à la racine carrée du double produit du facteur d'intensité ($\mathcal{H}$, T, E) par le facteur de capacité rapporté à l'unité de masse $\left(\frac{p}{m}, \frac{s}{m}, \frac{e}{m}\right)$.

La théorie de l'énergie radiante donne de même pour la vitesse v des électrons que projette une surface irradiée par une lumière de fréquence N :

$$\frac{1}{2} mv^2 = h\mathrm{N}, \qquad v = \sqrt{2 \frac{h}{m} \mathrm{N}}$$

(1) Cf. Cinétique des réactions photochimiques, *C. R.*, 1915, t. 160, p. 519.

Appliquons cette relation à un électron; h représente le quantum d'entropie rayonnante :

$$h = 6,5 \times 10^{-27}, \qquad m = 0,875 \times 10^{-27}, \qquad v = 3,9\sqrt{N}$$

sous l'influence de la lumière violette :

$$(\lambda = 0,4\,\mu\,; \qquad N = 7,5 \times 10^{-14})$$

les électrons sont projetés avec une vitesse de 1070 km. par seconde; sous celle de la lumière ultraviolette de longueur d'onde 0,2 μ avec une vitesse de 1510 km. par seconde. Il ressort du rapprochement de ces nombres avec ceux donnés plus haut que, sous l'influence de la lumière, les particules prennent des vitesses beaucoup plus grandes que sous l'influence de la chaleur.

C'est en effet ce que vérifie l'expérience. D'après cette formule la vitesse des électrons est indépendante de l'intensité de la lumière incidente, et dépend au contraire de la fréquence. Or, ces deux résultats sont aussi inexplicables l'un que l'autre dans la théorie de M. Wien adoptée par les physiciens allemands, qui cherche à faire rentrer l'énergie rayonnante dans les cadres de l'énergie thermique par l'intermédiaire de la « température de radiation ». J'ai déjà critiqué plus haut cette conception. On a ici un nouvel exemple de son insuffisance.

Les vitesses que la formule précédente assigne aux électrons, sous l'influence de la lumière « semblent, dit M. Einstein (1), être complètement vérifiées par les faits, et il est essentiel de remarquer qu'on s'attendrait à tout autre chose dans les conceptions théoriques ordinaires. On devrait penser qu'une certaine densité minima de l'énergie électromagnétique est nécessaire pour provoquer la rupture d'une molécule par voie photochimique et que l'ébranlement électromagnétique produit par un rayonnement de faible densité devrait être insuffisant pour provoquer cette dissociation ».

Je remarquerai que le raisonnement précédent est analogue à celui que l'on ferait en supposant que, pour rompre une molécule par voie électrochimique, il faille une certaine densité d'énergie électrique. Les choses ne se passent pas du tout ainsi. Pour rompre une combinaison chimique dans l'électrolyse, peu importe l'ampérage ou la densité d'énergie; seul le voltage joue un rôle. De même pour rompre une combinaison dans la photolyse, seule la fréquence importe. C'est ce que j'ai indiqué dès 1911 (2).

La rupture d'une valence dans l'électrolyse exige une quantité d'énergie électrique eE, e étant la charge électrique élémentaire de Faraday, la même pour tous les corps, et E le potentiel de rupture. De même la rupture d'une valence dans la photolyse exige uue quantité d'énergie radiante hN, h étant l'entropie radiante élémen-

(1) *La théorie du rayonnement et les quanta*, Rapport de la réunion de Bruxelles, 1912, p. 430.

(2) Les effets chimiques des rayons ultraviolets, *Revue générale des Sciences*, 30 avril 1911.

taire (constante de Planck), la même pour tous les corps, et N la fréquence vibratoire ou potentiel photochimique de rupture.

M. Einstein ajoute : « Dans ces mêmes conceptions (celles de M. Wien et de l'école allemande), on ne voit pas pourquoi les rayonnements de haute fréquence peuvent produire des phénomènes élémentaires de plus grande énergie que les rayonnements de fréquence moindre. Nous ne comprenons pas plus l'action spécifique de la fréquence que l'absence d'action de l'intensité. De plus, on a souvent fait remarquer qu'il est impossible de comprendre, dans nos conceptions théoriques ordinaires, pourquoi la lumière et, à un plus haut degré, les rayons de Röntgen et les rayons γ peuvent, même avec les plus faibles intensités, provoquer l'émission d'électrons avec l'énergie considérable qui se manifeste expérimentalement. En particulier, dans l'effet photo-électrique, l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique des électrons émis concorde avec le produit hN propre aux rayons incidents. Les difficultés que rencontre une théorie satisfaisante de ces phénomènes fondamentaux paraissent actuellement insurmontables. »

Tout ce qui paraît si difficile à comprendre à M. Einstein devient au contraire extrêmement simple et presque intuitif dès que l'on admet que la fréquence vibratoire représente le potentiel photochimique et que son rôle dans les phénomènes de l'énergie radiante est semblable à celui du potentiel électrique dans les phénomènes de l'énergie électrique.

L'extraordinaire efficacité des rayons X et des rayons γ s'explique tout naturellement par leur fréquence vibratoire exceptionnellement élevée.

Ici comme ailleurs les idées qui semblent « incompréhensibles » sont simplement celles auxquelles on n'est pas habitué. Une bonne partie des questions relatives à l'énergie radiante ne paraissent « étranges, bizarres, incompréhensibles » (ce sont là les termes qui reviennent à tout bout de champ sous la plume des auteurs qui traitent de la théorie des *quanta*) que parce que les problèmes de l'énergie radiante ont été abordés de travers par M. Wien et son école. Quand on aura pris l'habitude de les envisager sous l'angle que j'ai indiqué, ils ne paraîtront pas plus mystérieux que les phénomènes électriques.

X. — L'évolution de l'énergie radiante est régie par un principe analogue a celui de Carnot.

Tout ce qui précède montre que l'entropie radiante présente des caractères analogues à ceux de l'entropie thermique. Sa valeur se conserve dans les processus radiants réversibles et croît dans les processus irréversibles.

Entre deux enceintes thermiques, l'une à la température T_2 (chaudière), l'autre à la température T_1 (condenseur) on peut faire fonctionner selon un cycle réversible une machine thermique qui atteindra le rendement maximum $1 - \frac{T_1}{T_2}$.

Soient de même deux enceintes remplies l'une d'une radiation

monochromatique de fréquence N_2, l'autre d'une radiation monochromatique de fréquence plus basse N_1. Entre ces deux enceintes on peut établir des échanges d'énergie par cycles réversibles. La première jouera le rôle de chaudière; la seconde celle de condenseur. Le rendement maximum que pourra fournir une machine radiante fonctionnant entre ces deux fréquences sera $1 - \frac{N_1}{N_2}$.

Tel est le principe que j'ai énoncé comme principe directeur dès le début de mes études sur le sujet (1).

Cette conception des phénomènes permet de répondre immédiatement à une question que Nernst et G. Lemoine ont indiquée comme un des problèmes les plus intéressants qui se posent à l'heure actuelle dans l'étude chimique de l'énergie radiante : à savoir de déterminer quelle est la fraction de cette énergie qui est utilisable, c'est-à-dire transformable en travail mécanique. Le rôle que le principe de Carnot assigne à la température pour l'énergie thermique est rempli par la fréquence pour l'énergie radiante.

Tous les processus spontanés tendent à se produire dans le sens de potentiels décroissants. Une couleur tend à passer du violet au bleu, du bleu au jaune, du jaune au rouge, et ce processus permet de recueillir un travail mécanique proportionnel à $1 - \frac{N_1}{N_2}$. Inversement, pour faire passer une couleur du rouge au jaune ou du bleu au violet, il faut dépenser du travail.

Ces considérations indiquées dans mes premiers mémoires sur le sujet (2) ont été vérifiées par les plus récentes recherches sur les rayons X. On lira à ce sujet deux notes intéressantes de MM. Maurice et Louis de Broglie « sur les spectres corpusculaires » et « sur la dégradation du quantum dans les transformations successives de haute fréquence » (*C. R.* du 5 décembre 1921), où ils retrouvent comme rendement maximum d'une machine radiante fonctionnant entre les fréquences N_2 et N_1 l'expression $1 - \frac{N_1}{N_2}$ que j'avais donnée dix ans plus tôt.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que la *loi de dégradation de l'énergie radiante* a été aperçue, il y a longtemps, par le physicien anglais Stokes dans un cas spécial, celui de la phosphorescence et de la fluorescence, qui, malheureusement est loin d'être simple, car il fait intervenir l'énergie chimique.

Stokes pensait que, frappé par une radiation de fréquence élevée (par exemple violette ou ultra-violette), un corps fluorescent ou phosphorescent émet toujours des radiations de moindre fréquence (par exemple, bleues, vertes, jaunes ou rouges).

(1) Cf. Les effets chimiques des rayons ultra-violets, thermodynamique des rayons ultraviolets, *Revue générale des Sciences*, avril 1911 et les rayons ultraviolets. Dégradation de l'énergie radiante, *Bulletin de la Société des Ingénieurs civils*, décembre 1911.

(2) Cf., outre les 2 mémoires de 1911 cités plus haut, l'étude présentée le 5 mars 1915 à la Société française de physique, « sur les relations de l'énergie radiante avec les autres formes d'énergie », et le mémoire présenté en 1916 à la Société Internationale des Electriciens.

Mais les physiciens ont abandonné cette loi, car on a trouvé depuis une trentaine d'années des cas nombreux où un corps fluorescent ou phosphorescent, frappé par une radiation monochromatique, émet une gamme de radiations dont quelques-unes sont plus réfrangibles que la vibration excitatrice.

J'ai discuté ce cas dans mon mémoire sur les rayons ultra-violets de décembre 1911, à la Société des Ingénieurs civils et indiqué quelle part de vérité renfermait, à mon sens, la loi de Stokes.

Le relèvement de potentiel énergétique indiqué par les exceptions à la loi de Stokes et qui ne s'applique jamais qu'à une faible partie du rayonnement s'explique comme les exceptions à la loi de Kirchhoff (égalité du pouvoir émissif et du pouvoir absorbant) constatées dans les phénomènes dits de *luminescence*, comme les exceptions au principe de Carnot, par un processus compensateur dû à l'intervention d'une énergie étrangère qui, dans le cas de la fluorescence et de la phosphorescence, est l'énergie chimique.

Ce processus de compensation, ajoutais-je, est analogue à celui qu'on réaliserait si, avec une machine à vapeur fonctionnant entre 300° C et 50° C, on actionnait une dynamo alimentant un arc électrique, portant une partie de l'énergie thermique à 3500°. Cela n'empêcherait pas le processus total d'obéir à la loi de dégradation de l'énergie.

D'après ces vues la dégradation de l'énergie lumineuse obéit à une loi d'abaissement spontané des fréquences analogue au principe de Carnot. Cette loi peut se déduire du principe de Carnot dans le cas particulièrement simple d'une radiation monochromatique où toute l'énergie est d'origine thermique, mais elle s'en distingue dans le cas général. « Si nous comparons un ver luisant qui est à la température ordinaire et un fil de platine incandescent au rouge sombre, le principe de Carnot nous indique que ce dernier se trouve au potentiel thermique le plus élevé. Si, au contraire, nous comparons ces corps au point de vue de leurs énergies lumineuses, le ver luisant émettant une radiation verte et le fil de platine une radiation rouge, c'est le premier qui se trouve au potentiel lumineux le plus haut. Ici la gradation des énergies lumineuses est en sens inverse de la gradation des énergies thermiques. »

XI. — Les échanges d'énergie entre les électrons et les radions.

Presque aussitôt après la découverte des rayons de Röntgen ou rayons X, M. Sagnac reconnut que les rayons X en frappant la matière déterminent : 1° des rayons X secondaires, de fluorescence, plus mous que les rayons excitateurs, selon la loi de Stokes ; 2° des arayons secondaires, appelés alors rayons S ou rayons de Sagnac, nalogues aux rayons β, c'est-à-dire chargés d'électricité négative (1). Comme les rayons X sont engendrés eux-même lors du choc de la matière par les rayons cathodiques (ou rayons β), on

(1) Cf. Rapport sur les travaux de M. Sagnac (*C. R.*, t. 169, p. 1227, 1919).

trouve là une complète réciprocité, ainsi que l'a fait remarquer M. Sagnac.

Ces remarquables résultats ont été retrouvés et approfondis depuis, notamment en Angleterre, par d'autres observateurs. Comme M. Sagnac, uniquement préoccupé par les questions scientifiques, a toujours négligé d'élever la moindre réclamation de priorité, ils ont pris l'habitude de ne jamais citer son nom.

La théorie des quanta a permis de préciser ces résultats.

Dans un tube Coolidge, établissons entre les électrodes une différence de potentiel égale à V. De la cathode incandescente émane un flux d'électrons, possédant chacun l'énergie eV, et projetés avec une vitesse v résultant de la formule $1/2\ mv^2 = eV$. Ces projectiles rencontrent l'anticathode et la font vibrer comme un coup de marteau fait vibrer une cloche. Il en émane un faisceau ondulatoire de rayons X dont les plus rapides ont une fréquence N donnée par la formule $hN = eV$. Cette limite supérieure de fréquence est définie expérimentalement avec une grande précision.

La fréquence N des rayons X d'un tube Coolidge est donc réglable à volonté par la différence de potentiel aux bornes.

Aussi est-il commode de caractériser ces rayons X par la valeur coorespondante de V.

Une différence de potentiel de $2^v,06$ donne la raie jaune du sodium (spectre visible); $12^v,04$ correspondent à la limite de l'ultra-violet chimique $0^\mu,1$; 1240 volts donnent les rayons X très doux de longueur d'onde 1 $\mu\mu$., c'est-à-dire de fréquence 3×10^{17}. Puis 12400 volts donnent les rayons X classiques de longueur d'onde égale à l'unité angström, c'est-à-dire de fréquence 3×10^{18}. Ensuite, 124000 volts donnent les rayons X durs de fréquence 3×10^{19}. Si l'on dépasse 2 millions de volts, on pénètre dans les rayons γ des corps radioactifs, on arrive à produire artificiellement la désintégration de la matière que réalisent naturellement les corps radioactifs. Il y a là une voie riche en promesses.

A leur tour les rayons X de fréquence N quand ils rencontrent la matière déterminent l'émission des rayons cathodiques, c'est-à-dire l'expulsion d'électrons d'une vitesse donnée par la formule $1/2\ mv^2 = hN$ (effet photoélectrique).

Ces résultats comptent parmi les plus beaux succès de la théorie des quanta.

Le fait indiqué plus haut, que lors du choc d'une anticathode par un flux d'électrons possédant chacun une énergie eV, il se produit des rayons X qui ne peuvent pas dépasser la fréquence $N = \frac{eV}{h}$ est extrêmement frappant. Cette limite supérieure de la fréquence est en effet donnée par l'expérience d'une manière si nette, si abrupte, qu'elle fournit peut-être à l'heure actuelle le moyen le plus précis de déterminer la constante h de Planck.

Il y a là, — on va le voir, — une confirmation remarquable du parallélisme fondamental que j'ai énoncé : l'évolution de l'énergie thermique est régie par le principe de Carnot qui assigne à un processus calorifique se déroulant entre les températures T_2 et T_1 un

rendement maximum $1-\frac{T_1}{T_2}$; l'évolution de l'énergie lumineuse est régie par un principe analogue, où la fréquence joue le rôle de la température, et qui assigne à un processus radiant se déroulant entre les fréquences N_2 et N_1 un rendement maximum $1-\frac{N_1}{N_2}$.

Comme ce point touche au fond même du problème des quanta, c'est-à-dire au mécanisme de discontinuité imaginé par Planck à la place du mécanisme de continuité de l'hypothèse Rayleigh-Jeans, il n'est pas superflu de rappeler ici quelques-unes des considérations qu'on trouvera développées plus longuement dans mon mémoire de 1911, sur les rayons ultra-violets, à la Société des Ingénieurs civils, et dans mon mémoire de 1916, sur les facteurs discontinus de l'énergie, à la Société des Electriciens.

Clausius a proposé d'énoncer le principe de Carnot sous la forme suivante : « La chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid sur un corps chaud. »

Cet énoncé est insuffisant. Il revient à dire que la température est le facteur de tension de l'énergie thermique et qu'un courant thermique tend à se produire d'un corps chaud vers un corps froid et ne dit rien de plus. La même proposition peut être énoncée pour l'énergie électrique : le potentiel est le facteur de tension et un courant électrique tend à se produire d'un corps à haut potentiel vers un corps à bas potentiel. On ne voit pas en quoi l'énergie électrique est une énergie de qualité supérieure intégralement transformable en travail mécanique, et l'énergie thermique une énergie de rebut dont la transformation en énergie mécanique ne se fait qu'avec un fort déchet. Or, comme le principe de Carnot est précisément destiné à montrer qu'il y a une différence, l'insuffisance de l'énoncé de Clausius est flagrante.

Ce qu'il faut ajouter à l'énoncé de Clausius pour aller au fond des choses, c'est que *le courant calorifique n'est jamais oscillatoire.*

Entre les courants thermiques d'une part, les courants hydrauliques ou électriques d'autre part, cette remarque établit une différence bien nette.

Mettons en communication deux réservoirs à des niveaux différents; il se produira un courant hydraulique qui ne cessera que quand l'égalité des niveaux sera établie. Si le tuyau de communication est gros et court, l'équilibre se rétablira par une série d'oscillations. Si le frottement de l'eau contre les parois était négligeable vis-à-vis de l'inertie de l'eau, les oscillations dureraient indéfiniment : on aurait un mouvement périodique non amorti. Au contraire, si on diminue le diamètre du tuyau de manière à accroître le frottement, le mouvement périodique s'amortit de plus en plus rapidement. A partir d'un certain frottement, le mouvement devient apériodique.

De même si nous mettons en communication par un fil conducteur les deux armatures d'un condensateur dont les niveaux électriques (potentiels) sont différents, il se produit un courant électrique qui ne cesse que quand il y a égalité de potentiel entre les

armatures. L'équilibre se rétablit par une série d'oscillations électriques qui sont d'autant moins amorties que la résistance du fil est plus faible. Si cette résistance (qui joue le rôle de frottement) était négligeable vis-à-vis de la self-induction (qui joue le rôle d'inertie), les oscillations dureraient indéfiniment. Au contraire, si on augmente progressivement la résistance du fil, on atteint une résistance critique au-dessus de laquelle le mouvement devient apériodique.

Venons-en maintenant au principe de Carnot. S'il consistait simplement, selon l'énoncé de Clausius, dans l'assertion que la température joue un rôle analogue au niveau hydraulique ou au niveau électrique, il en résulterait que, dans une barre conductrice reliant deux sources à des températures T et *t*, il pourrait y avoir des oscillations calorifiques, comme il y a des oscillations hydrauliques entre des réservoirs à des niveaux H et *h*, et des oscillations électriques entre des armatures à des potentiels E et *e*. Or le problème a été traité par Fourier qui a montré au contraire qu'*il n'y a pas d'oscillations calorifiques : Le rétablissement de l'équilibre est toujours apériodique.*

En d'autres termes, le courant calorifique est le type d'un *mouvement irréversible* dans lequel *l'inertie est négligeable vis-à-vis du frottement.*

Il est d'ailleurs bien connu que Ohm, pour établir théoriquement l'équation du courant électrique continu, n'a fait que reprendre mot pour mot les raisonnements faits par Fourier en les transportant du domaine calorifique dans le domaine électrique.

On peut exprimer encore les faits précédents en disant : la matière, l'électricité se comportent comme des substances douées d'inertie; la chaleur est dénuée d'inertie.

Le principe de Carnot consiste non pas seulement dans l'affirmation que, entre deux sources calorifiques à des températures T et *t*, il se produira un courant calorifique de la source chaude T à la source froide *t*, mais dans l'affirmation *qu'aucune fraction de l'énergie calorifique, si faible soit elle, ne peut être élevée à une température supérieure à celle T de la source chaude.* On ne peut pas réaliser avec un courant de chaleur ce que l'on réalise avec un courant d'eau et imaginer un artifice analogue à celui de bélier hydraulique de Montgollier permettant, grâce à une utilisation judicieuse de l'inertie et à la transformation de l'énergie cinétique en énergie potentielle, de relever une certaine quantité de l'eau à un niveau supérieur à celui du réservoir le plus élevé (Dans le cas de l'électricité, l'étincelle de self joue le rôle du bélier hydraulique, et manifeste qu'une petite partie de l'électricité s'est trouvée élevée momentanément à un potentiel très élevé).

La proposition indiquée ci-dessus en caractères italiques est donc analogue à celle signalée plus haut sur le caractère abrupt de la limitation de la fréquence des rayons X à la fréquence N. Ce caractère indique en effet *qu'aucune fraction de l'énergie radiante, si petite soit-elle, ne peut être élevée à un niveau supérieur à* N. Le parallélisme des deux propositions est évident.

Le principe de Carnot, relatif à l'énergie thermique, est appli-

cable sans ambiguïté dans le cas simple où interviennent seulement l'énergie mécanique et l'énergie thermique. Si l'on fait intervenir une troisième forme d'énergie, telle que l'énergie électrique, on peut se trouver en face d'exceptions apparentes (comme dans le cas indiqué plus haut de l'arc électrique alimenté par une dynamo qu'actionne une machine à vapeur).

Le principe nouveau que j'ai énoncé, relatif à l'énergie lumineuse et analogue au principe de Carnot, ne se vérifie pas moins nettement que celui-ci, dans le cas simple où interviennent seulement l'énergie mécanique des électrons et l'énergie radiante des radions, comme le prouve la brusque limitation des fréquences à la valeur maximum N.

Par contre, dès qu'intervient une troisième sorte d'énergie, telle que l'énergie chimique, on peut rencontrer des exceptions, telles que celles qui ont obligé à abandonner l'énoncé primitif de la loi de Stokes.

On peut aller plus loin et se demander quelles sont les raisons physiques de la réversibilité de l'énergie électrique et de l'énergie mécanique et de l'irréversibilité de l'énergie calorifique et de l'énergie radiante.

Ce contraste s'explique par des considérations d'ordre statistique qui dérivent de la discontinuité de la matière.

Maxwell, le premier, fit ressortir que le principe de Carnot est une vérité statistique.

Si dans le cas du courant calorifique de Fourier, nous déclarons qu'il est impossible de relever une portion appréciable de l'énergie au-dessus du niveau de la source chaude, cette conclusion n'a de validité qu'en raison de la multiplicité des molécules qui se choquent, et de la grossièreté de notre observation qui ne s'applique qu'à des ensembles comprenant un nombre immense d'éléments. S'il nous était possible de suivre individuellement les molécules comme pourrait le faire le petit génie doué de sens très subtils imaginé par Maxwell, nous trouverions que le principe de Carnot est en défaut et que le rétablissement de l'équilibre est oscillatoire pour la chaleur comme pour la matière ou l'électricité.

Il faut donc restreindre l'application du principe de Carnot et des notions de frottement et d'irréversibilité sur lesquelles il s'appuie, au cas des ensembles matériels composés d'un grand nombre d'éléments semblables en équilibre statistique. L'irréversibilité et le frottement, qui se traduisent pour toutes les formes d'énergie par une transformation partielle en chaleur, impliquent essentiellement une structure discontinue de la matière; autrement dit, le principe de Carnot suppose l'atomisme.

Pour qu'une forme d'énergie conserve sa valeur, il importe que le processus dans lequel elle est engagée soit réversible. Cette notion de la réversibilité et de l'irréversibilité est au fond la nouveauté capitale introduite par Carnot dans la Science. Ce qu'il a découvert c'est moins un principe qu'un type de raisonnement entièrement nouveau qui n'avait pas été employé avant lui et qui s'est montré d'une fécondité telle que les conséquences n'en sont pas encore épuisées.

Dès qu'il y a irréversibilité, il y a perte d'une partie de l'énergie mécanique, électrique, etc., qui se transforme en énergie calorifique. Mais j'ai montré qu'on devait regarder l'énergie radiante comme une énergie dégradée ainsi que l'énergie calorifique.

L'irréversibilité de l'énergie radiante s'explique comme l'irréversibilité de l'énergie calorifique par des raisons statistiques. C'est également dans la structure atomique de la matière, qui intervient lors de l'émission et de l'absorption, qu'il faut en chercher la cause.

On s'explique comment Rayleigh, qui traitait le problème de la distribution d'énergie dans le spectre en s'appuyant sur la continuité de l'éther dont il regardait, par hypothèse, le nombre de degrés de liberté comme infini, devait aboutir à une courbe dépourvue de maximum. Planck, au contraire, a imaginé pour l'énergie radiante un mécanisme de discontinuité, tout comme Maxwell l'avait fait dans la théorie de la chaleur corporelle. Cela revient (bien qu'il ne le dise pas) à faire intervenir la structure atomique de la matière (puisque les quanta d'action représentent, comme je l'ai montré, des unités élémentaires de capacité énergétique dont chacune est liée à une unité matérielle chimique élémentaire) et à admettre un nombre fini de degrés de liberté. C'est cette hypothèse qui a permis, à la place de la courbe toujours croissante de Rayleigh, de trouver une courbe présentant un maximum.

XII. — Le mécanisme de l'émission d'énergie des électrons et des radions.

De quelle nature est l'énergie de l'électron dans les rayons cathodiques? Elle est comparable à l'énergie cinétique d'un projectile.

Et l'énergie du radion (quantum d'action)? Il semble que les plus éminents protagonistes de la théorie des quanta, Planck, Einstein, J. J. Thomson, Bragg aient tendance à la comparer aussi à un projectile. J. J. Thomson parle d'atomes de lumière qui ressemblent singulièrement aux corpuscules de la théorie de l'émission de Newton. Bragg remarque que, lorsqu'une onde sphérique de rayons X s'épanouit au milieu d'un gaz, elle n'ionise qu'un très petit nombre des molécules gazeuses rencontrées et qu'il est surprenant de constater que l'énergie de l'électron expulsé par l'atome est bien supérieure à l'énergie de la partie de l'onde passant dans le voisinage. (Remarquons en passant le vague de cette expression. Où commence et où finit ce voisinage?)

Planck, enfin, dans son discours du prix Nobel, du 2 juin 1920, écrit comme conclusion :

« La question essentielle, dont la solution doit le plus éclairer les problèmes, est celle-ci : Que devient l'énergie d'un quantum de lumière, une fois l'émission effectuée? En se propageant s'élargit-elle de tous côtés, conformément à la théorie ondulatoire d'Huygens, occupant sans cesse un plus grand volume et se diluant indéfiniment? Ou bien s'élance-t-elle comme un projectile confor-

ruément à la théorie de l'émission de Newton, dans une seule direction ?

» Dans le premier cas le quantum ne sera jamais en état de concentrer à nouveau son énergie en un seul point pour expulser un électron d'un atome. Dans le second cas, il faut abandonner le résultat capital de la théorie électromagnétique de Maxwell, la continuité du champ statique et du champ dynamique, et renoncer à l'explication si satisfaisante, liée avec elle, et poursuivie avec tant de succès jusque dans les moindres détails, du phénomène des interférences. Ces deux conséquences répugnent autant l'une que l'autre au théoricien. Soyons convaincus seulement que, comme toujours, la science saura résoudre le problème et échapper à ce difficile dilemme. »

La théorie du radion développée plus haut, permet, semble-t-il, de répondre à la question de Planck.

Tout d'abord, il faut rejeter une des branches du dilemme. La conception des atomes de lumière et des concentrations locales d'énergie, est inadmissible puisqu'elle est incompatible avec les interférences. Ses protaganistes ne se le dissimulent pas, mais ils passent outre. Planck renonça à l'idée des *atomes d'énergie* dès qu'il la trouva en contradiction avec la thermodynamique. Il eût été aussi bien inspiré en renonçant à l'idée du *quantum projectile* quand il l'a trouvée en contradiction avec les interférences.

En lisant Planck, Einstein, Thomson, on voit qu'ils ne donnent au fond qu'un seul argument en faveur du quantum projectile, c'est la nécessité de se faire une image matérielle des phénomènes. Or cette image paraît résulter tout naturellement de la théorie que j'ai développée.

Considérons une cuve électrolytique et appliquons aux bornes une différence de potentiel croissante. Le système, d'abord, se polarise, c'est-à-dire se bande comme un ressort. Quand la tension de rupture est atteinte, les charges électriques élémentaires se mettent à voyager de la cathode à l'anode. Le voltage seul (et non la densité d'énergie) est nécessaire pour déclancher l'électrolyse ; quant à l'ampérage, il détermine la quantité d'électrolyte décomposée.

Tout se passe de même dans le rayonnement. La tension radiante (fréquence) joue le rôle de voltage. Il est probable que le phénomène commence par un état de polarisation analogue au bandage d'un ressort. Une fois l'émission commencée, l'entropie radiante joue un rôle analogue à la quantité d'électricité, c'est-à-dire à l'ampérage par seconde.

Donnons une image matérielle des faits, selon la tradition chère à l'école anglaise. Ce n'est pas à un projectile que nous comparons le radion ou quantum de Planck. C'est à une bulle de savon ou à un ballon de caoutchouc.

Soit une source rayonnant librement. Elle émet un radion, c'est-à-dire une sorte de bulle de savon soumise à une tension radiante N. La surface de la bulle élémentaire porte une quantité d'entropie radiante $h = 6{,}55 \times 10^{-27}$. La surface de la bulle croît ; la densité superficielle d'entropie radiante décroît.

La bulle rencontre une pointe d'épingle, un obstacle, et crève. La

tension radiante tombe à zéro, non pas seulement *au voisinage du point d'impact*, suivant la conception de Bragg, mais *sur toute la surface*. Et c'est toute l'énergie superficielle de la bulle qui est transformée et reparaît sous une autre forme.

Ce n'est pas dans la théorie des projectiles, c'est dans celle de la tension superficielle des membranes qu'il faut chercher, *mutatis mutandis*, les raisonnements et les images à employer.

CONCLUSION.

Au rebours des opinions courantes, j'estime que, pour un chimiste tout au moins, la théorie des quanta « ne casse rien » et que la fécondité de cette belle doctrine provient de ce qu'elle trouve harmonieusement sa place dans les cadres classiques de la chimie et dans les cadres classiques de l'énergétique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JANVIER 1924.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Emile DALMIER, licencié ès sciences, pharmacien à l'Isle-sur-Sorgues (Vaucluse).
M. Hubert CARON, professeur à la Faculté libre de Lille, 3, rue de Toul.
M. PERRAKIS, ingénieur-chimiste.
M. le Dr FONTÈS, chargé de cours à la Faculté de médecine de Strasbourg.
M. Joseph CHEVALIER, 11, rue Mademoiselle, à Versailles.
M. René NAVES, chimiste à la Quinta, Beausoleil, par Montauban.
M. Henri VABRE, ingénieur-chimiste I. C. M., licencié ès sciences, préparateur de Chimie biologique à la Faculté de Médecine, Institut de biologie, rue Montels, à Montpellier.
M. René LEMAITRE, 158, rue Saint-Jacques, à Paris.
M. Alfred THÉPÉNIER, pharmacien de 1re classe, licencié ès sciences.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. André COLLINET, 19, boulevard des Brotteaux, à Lyon;
M. Raoul COLLIGNON, Usine de Saint-Fons;
M. Robert FLATT, 62, rue Pierre-Corneille (chez Mme Bosson), à Lyon;
M. Marcel HANNION, 44, rue Dubois, à Lyon;
M. Lucien HUGONIOT, 41, rue Malesherbes, à Lyon;
M. Guillaume LARDY, chez M. Raulin, 16, rue Vauban, à Lyon;
M. Charles MAILLARD, 7, quai d'Herbouville, à Lyon;
M. Paul MOTTO, 80, rue Sébastien-Gryphe, à Lyon;
M. Victor RENELLE, 6, rue du Château, à Vénissieux;
M. Albert RENONPREZ, 22, rue de la Part-Dieu, à Lyon;
M. Robert STEIGER, 10, place Raspail (chez Mme Detraux), à Lyon;
M. WETTSTEIN, Usine de Roussillon;

chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône, présentés par MM. GRILLIET et FOURNEAU.

M. Guillaume Rumeau, agrégé de l'Université, 1, rue Vésale, Paris (Ve), présenté par MM. Darzens et L. J. Simon.

M. Emile Potel, licencié ès sciences, chimiste au Laboratoire municipal de Rennes, présenté par MM. Caille et Perrier.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

L'hérédité chez la betterave cultivée, de Jacques de Vilmorin (Gauthier-Villard, éditeur).

Journal de l'École Polytechnique.

Dizionario di merceologia e di Chimica applicata, de V. Villavecchia (U. Hœpli, à Milan, éditeur).

The mecanism of the action of arsenic upon protoplasma, de C. Vœgtlin, H. A. Dyer et C. S. Leonard.

The Hilger microscope interferometer, de F. Twyman.

Die bestimmung der Iodzahl, de Schmidt-Nielsen et A. W. Owe.

Un pli cacheté a été déposé par M. Girard.

M. le Président salue M. le Professeur W. A. Noyes, de l'Université d'Urbana, présent à la séance.

M. le Président fait part de la promotion de notre collègue R. Duchemin, président de l'Union des Syndicats de l'Industrie chimique, au grade d'officier de la Légion d'honneur; et de la nomination de notre collègue M. Muraour au grade de chevalier pour services exceptionnels rendus à la Commission interalliée de contrôle.

Il adresse à nos collègues les félicitations de la Société.

Sur la demande des déposants, MM. Cotelle, président de la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis et A. Wahl, le pli cacheté déposé le 23 avril 1917 est ouvert en séance. Il contient la note suivante :

Procédé d'éthérification des acides organiques instables.

L'éthérification des acides organiques est, en général, une opération simple. Elle est réalisée habituellement en traitant le mélange de l'acide et de l'alcool par une quantité plus ou moins importante d'un acide minéral, soit à chaud, soit en refroidissant dans la glace. Le rendement est presque quantitatif. Cependant, il est bien connu qu'en appliquant ce traitement au mélange d'acide oxalique et des alcools méthylique ou éthylique, le rendement en éther oxalique neutre est très éloigné du rendement théorique. (Voir notamment Löwig, *Jahresberichte der Chemie*, p. 597; 1861; Duvillier et Buisine, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. **23**, p. 297.)

Ce rendement défectueux est dû à deux causes :

1° La première phase de l'éthérification fournit de l'éther oxalique acide et celui-ci se décompose avec la plus grande facilité quand on le chauffe en milieu hydroalcoolique, surtout en présence d'un acide minéral. Il se dédouble en acide carbonique et éther formique.

C'est ainsi que Duvillier et Buisine signalent que 15 k. d'acide oxalique ont fourni 5 litres d'éther oxalique et 1[l],5 d'éther formique;

2° L'acide oxalique lui-même subit une décomposition plus ou moins notable quand on le chauffe dans ces conditions.

Il semble donc que le rendement ne puisse être amélioré qu'en évitant toute élévation de température. Mais dans les conditions ordinaires, l'éthérification faite à froid fournit surtout de l'éther oxalique acide avec peu d'éther neutre et, par suite de l'action saponifiante de l'eau qui prend naissance dans la réaction, cet état d'équilibre ne peut être dépassé.

Pour rompre cet équilibre, il est donc nécessaire d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Dans le brevet allemand D. R. P. 229679 du 12 décembre 1909, R. Scheuble propose de chauffer d'abord le mélange d'acide oxalique et d'alcool sous pression à 120° pour atteindre le plus rapidement possible la limite d'éthérification, puis de distiller sous pression très réduite l'eau formée ainsi que l'excès d'alcool. Le résidu est ensuite dissous dans l'alcool, chauffé à nouveau, et ainsi de suite jusqu'à éthérification totale.

Nous avons imaginé un procédé d'éthérification qui permet d'éliminer l'eau par un principe tout différent. On mélange l'acide oxalique desséché et pulvérisé avec de l'alcool ordinaire, on y ajoute une certaine proportion d'acide sulfurique, et pour capter l'éther oxalique au fur et à mesure de sa formation, nous ajoutons de la benzine. L'eau formée, étant insoluble dans ce milieu, se sépare et forme une couche inférieure, qui ne cesse d'augmenter pendant que l'éthérification se poursuit. L'ensemble de l'opération se poursuivant à la température ordinaire, il ne se forme pas d'éther formique et le rendement en oxalate d'éthyle est voisin de la théorie.

Exemple. — Dans un récipient muni d'un agitateur rapide, on charge :

Alcool à 95°	360 p.
Acide sulfurique 1[er] blanc	180

On ajoute à ce mélange :

Acide oxalique anhydre	300 p.
Benzine	600

Au bout de 10 h. d'agitation, à la température ordinaire, le niveau de la couche de séparation ne varie plus, on décante la couche benzénique, lave à l'eau au bicarbonate de sodium, puis chasse la benzine au B.-M. Le résidu est constitué par de l'oxalate d'éthyle à peu près pur, à la distillation il fournit : 385 gr. d'oxalate pur soit 80 0/0 de la théorie.

Ce procédé peut s'appliquer à des cas analogues lorsque les acides qu'il s'agit d'éthérifier sont instables ou forment des éthers acides facilement décomposables.

Ce travail a été exécuté avec l'aide de M. le D[r] Bytebier qui y a apporté une collaboration active et intelligente.

Observations et expériences nouvelles sur le dosage rapide de l'acide phosphorique par la méthode de H. Copaux.

M. J. Daric, après avoir pratiqué pendant plus de deux ans le dosage de l'acide phosphorique dans des substances et des milieux variés, par la méthode de Copaux, a rassemblé dans son mémoire les résultats de son expérience personnelle et ceux qui lui ont été communiqués par divers correspondants.

De l'ensemble de ces observations, il ressort que le procédé de Copaux est inférieur en précision à la méthode pondérale au pyrophosphate de magnésium, mais que, dans la plupart des cas, il mérite la préférence, parce qu'il donne en un temps bien plus court des résultats qui ne diffèrent ordinairement que de 0,6 0/0 au plus de ceux qu'on obtient par pesée.

M. Daric montre aussi dans son mémoire comment la méthode peut être étendue sans complication pratique, et moyennant une simple augmentation de la concentration des réactifs, à des cas où elle s'appliquait assez mal jusqu'ici, comme le dosage de l'acide phosphorique dans les scories de déphosphoration et dans les liqueurs citriques.

A la suite de cette communication, présentée par M. Copaux, en l'absence de M. Daric; M. Sanfourche donne le résultat d'autres analyses de phosphates, exécutées à titre d'essai du procédé Copaux par le Laboratoire central de la Compagnie de Saint-Gobain.

Pour diminuer l'erreur relative, on a fait usage d'ampoules dont le volume était deux fois et demie plus grand que celui des ampoules employées par M. Daric, et dans la majorité des cas, les nombres obtenus ont été très voisins de ceux de la méthode pondérale.

Cependant, le Laboratoire de Saint-Gobain ne s'est pas décidé à adopter la méthode de Copaux, parce que, dans une forte proportion des essais (environ 20 0/0), on a relevé de très fortes différences, s'élevant à plusieurs centièmes, et même jusqu'à 9 0/0.

M. Copaux pense que le mode opératoire suivi dans ces expériences doit être à rectifier sur quelque point important, car il n'a jamais observé ni eu connaissance de tels écarts, même sur des dosages exécutés sans soins particuliers.

Solubilité de l'oxyde d'argent dans les dissolutions d'ammoniaque et de méthylamine.

La solubilité de l'oxyde d'argent dans les solutions étendues d'ammoniaque a été mesurée par Whitney et Melcher qui ont constaté que le rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ est constant, ce qui prouve l'existence de la base $Ag,2NH^3,OH$ complètement ionisée en solution. M. L. J. Olmer a repris cette étude en opérant sur des concentrations en ammoniac allant jusqu'à près de 10 molécules au litre.

Jusqu'à $1^{mol},7$ de NH^3, le rapport est bien constant et conforme au

nombre 3,314 déjà trouvé; puis il augmente légèrement et régulièrement. Mais pour ces concentrations, la recherche de ce rapport n'a plus de sens, car il diminue avec le temps, et si l'on attendait suffisamment il reprendrait sa valeur 3,314; en même temps, il se précipite de l'amidure d'argent, qui rend explosif le dépôt.

Pour expliquer que les solutions étendues ne se transforment pas en amidure, et, d'autre part, que malgré la concentration, le rapport reprend la même valeur au bout d'un certain temps, l'auteur admet que les ions $(Ag, 2NH^3)^+$ et $(OH)^-$ sont stables, et que, seules, les molécules donnent de l'amidure; une dissolution très étendue est complètement ionisée et ne donne pas de dépôt fulminant.

A l'appui de son hypothèse, M. Olmer signale que les dissolutions d'Ag^2O dans un excès d'ammoniac déposent peu à peu de l'argent; on peut mesurer la vitesse de décomposition de ces solutions et on s'aperçoit que le dépôt d'argent s'arrête quand les solutions ont atteint une teneur déterminée, toujours la même quelle que soit la concentration initiale. Cette teneur dépend de la température et de la concentration en ammoniaque.

L'auteur a cherché si les faits étaient analogues avec la méthylamine. L'oxyde d'argent y est moins soluble. Jusqu'à 2 molécules de CH^3NH^2 au litre, le rapport reste constant et égal à 4,179 ce qui prouve l'ionisation complète de la base $Ag, 2CH^3NH^2, OH$. Puis le rapport augmente très rapidement et dépasse 14 pour 9 molécules au litre de l'amine; la solubilité de l'oxyde d'argent pour des teneurs croissantes en méthylamine passe par un maximum, et l'on n'obtient aucun dépôt fulminant. Les deux phénomènes sont donc très différents.

Sur les produits de polymérisation de l'acide cyanhydrique.

M. Bedel expose ses recherches sur les produits de polymérisation de l'acide cyanhydrique. De la substance brute il n'a pu extraire qu'un seul corps cristallisé. Il indique la méthode de purification qu'il a employée pour l'obtenir incolore. La formule de ce composé est $(HCN)^4$. Il fond à 179° puis se décompose. Le produit de décomposition paraît correspondre à un autre polymère facilement altérable à l'air. Les acides dilués dégagent de l'acide cyanhydrique (1 molécule par molécule du polymère $[HCN]^4$), les bases, de l'ammoniaque (3 molécules par molécule en polymère). L'action de la baryte donne naissance à de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et du glycocolle. De ces faits, M. Bedel conclut que le produit doit correspondre au cyanhydrate de l'aminopropane dinitrile.

Un mémoire sur ce sujet paraîtra prochainement au *Bulletin.*

Action de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés.

M. Lespieau, en réponse à la réclamation de M. Meunier (Procès-verbaux des séances, section de Lyon, novembre 1923), croit devoir communiquer ce qui suit :

A lire le texte de la réclamation on pourrait croire que M. Meunier, dès 1907, a signalé que l'amidure de sodium, réagissant sur les dérivés halogénés des carbures complets ou incomplets, leur enlevait une molécule d'hydracide.

En se reportant au mémoire invoqué on y trouve que deux dérivés halogénés seulement ont été mis en œuvre; l'un, qui est le chloroforme, ayant donné ainsi du cyanure de sodium, ne saurait être invoqué dans le cas en litige. L'autre, le bromure d'éthylène, a fourni de l'acétylène. M. Meunier a donc raison de dire qu'il a été le premier à obtenir un carbure acétylénique par action de l'amidure de sodium sur un dérivé halogéné; mais s'il a pensé, à la suite de cette obtention unique, qualifiée par lui d'inattendue, qu'il avait mis la main sur une méthode générale et avantageuse de préparation des corps non saturés, il faut constater, qu'avant les publications récentes de M. Bourguel, il a négligé et de le dire et de l'établir.

On sait que l'industrie a employé l'amidure pour obtenir directement les dérivés sodés de quelques carbures acétyléniques vrais. Mais si l'on veut obtenir des carbures acétyléniques vrais non sodés on ne voit pas, *à priori*, pourquoi on remplacerait la potasse alcoolique, qui est classique, par un réactif plus pénible à préparer et beaucoup plus dangereux à manier, si l'on ne savait pas, et c'est justement ce qu'a seul montré M. Bourguel, que l'amidure ne provoque pas la transformation des composés acétyléniques vrais en leurs isomères bisubstitués. On obtient ainsi à l'état de pureté des carbures que la potasse donne impurs, ou même ne donne pas du tout (le phénylpropine par exemple). C'est là, je crois, tout l'intérêt de la question.

Au moment où M. Bourguel a commencé ses travaux nous ignorions, lui et moi, le mémoire de M. Meunier; l'idée nous était venue simultanément d'employer l'amidure parce que notre attention avait été appelée sur ce réactif par les beaux travaux de M. Haller, qui, d'ailleurs, sont d'un tout autre ordre.

Action des halogènes sur les graisses.

M. José J. Cerdeiras Alonso présente un résumé de ses travaux sur l'action des halogènes sur les graisses, complété de quelques nouvelles observations portant spécialement sur l'action du réactil de Wijs et sur celle de la solution d'acide acétique iodé vis-à-vis des huiles d'olive et de lin et sur les acides oléique et linolénique.

SÉANCE DU VENDREDI 8 FÉVRIER 1924.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. André COLLINET, 19, boulevard des Brotteaux, à Lyon;
M. Raoul COLLIGNON, Usine de Saint-Fons;
M. Robert FLATT, 62, rue Pierre-Corneille (chez M[me] Bosson), à Lyon;
M. Marcel HANNION, 44, rue Dubois, à Lyon;
M. Lucien HUGONIOT, 41, rue Malesherbes, à Lyon;
M. Guillaume LARDY, chez M. Raulin, 16, rue Vauban, à Lyon;
M. Charles MAILLARD, 7, quai d'Herbouville, à Lyon;
M. Paul MOTTO, 80, rue Sébastien-Gryphe, à Lyon;
M. Victor RENELLE, 6, rue du Château, à Vénissieux;
M. Albert RENONPREZ. 22, rue de la Part-Dieu, à Lyon;
M. Robert STEIGER, 10, place Raspail (chez M[me] Detraux), à Lyon;
M. WETTSTEIN, Usine de Roussillon;
M. Guillaume RUMEAU, agrégé de l'Université, 1, rue Vésale, Paris (V[e]).
M. Emile POTEL, licencié ès sciences, chimiste au Laboratoire municipal de Rennes.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Raulino de OLIVEIRA, capitaine attaché à la mission militaire brésilienne, présenté par MM. CARRÉ et MARQUIS.

M. COCHET, ingénieur-chimiste I. C. P., Société des produits azotés, 2, rue Blanche, présenté par MM. GALL et MARQUIS.

M. Maurice LACHARTRE, docteur en pharmacie, ancien interne des hôpitaux de Paris. 53, rue Ernest-Renan, à Sèvres, présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS.

M. CATOIRE, diplômé de la Faculté des Sciences de l'Université de Moscou, Institut Pasteur, 25. rue Dutot, Paris, présenté par MM. MALFITANO et MARQUIS.

M. Maurice GILON, Laboratoire de pharmacie chimique de la Faculté de pharmacie, présenté par MM. LEBEAU et DAMIENS.

M. André CHAUVIN, 121 *bis*, rue de Reuilly, à Paris (XII[e]), présenté par MM. LEBEAU et HÉRISSEY.

M. A. Albin BAILLY, docteur en pharmacie, ancien interne des hôpitaux de Paris, 15, rue de Rome, à Paris, présenté par MM. FOURNEAU et MARQUIS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur l'isoindigotine, thèse pour le doctorat de l'Université, de C. Werner-Hausen;

Couleur et constitution chimique, de J. Martinet (Doin, éditeur).

Atti del 1° Congresso nazionale de chimica pura ed applicata;

Reazioni dei sali di diazonio coi composti di rame al massimo, de A. Contardi:

I glucosidi degli arsenobenzoli, de A. Contardi et U. Cazzani;

Contributo allo studio degli arsenobenzoli usati in terapia, de A. Contardi et U. Cazzani.

Sur l'analyse capillaire.

M. René Dubrisay avait, antérieurement, entretenu la société d'une méthode d'acidimétrie physico-chimique basée sur l'observation de phénomènes capillaires (1). Le point de départ de cette méthode était l'observation suivante, publiée par M. Donnan en 1899 : la tension superficielle qui s'exerce à la surface de séparation de l'eau et d'un liquide non miscible à l'eau (benzine, huile de vaseline, etc.) est abaissée dans des proportions énormes par la dissolution de traces d'alcali dans la phase aqueuse si le second liquide contient de petites quantités d'acide stéarique ou d'acide oléique.

En collaboration avec M. Pierre Picard, M. René Dubrisay a été amené à reprendre l'étude de la question et à déterminer l'influence de divers facteurs sur l'intensité du phénomène de Donnan.

On savait déjà que ce phénomène ne se manifestait qu'avec les acides des graisses, à partir de l'acide laurique. Cette observation a été confirmée et il a été reconnu en outre que, pour les acides saturés, l'activité augmentait constamment avec le poids moléculaire depuis l'acide laurique jusqu'à l'acide stéarique. Les acides éthyléniques (oléique et érucique) sont moins actifs, et l'acide ricinoléique moins actif encore.

Comme on pouvait le présumer, l'action des carbonates alcalins est, à titre volumétrique équivalent, beaucoup moindre que celle des alcalis libres.

Enfin, l'introduction dans la phase aqueuse de petites quantités de sels alcalins augmente considérablement l'intensité du phénomène. La présence de 1/5000 de molécule de chlorure de sodium peut ainsi être mise en évidence.

Acides amylacryliques halogénés.

MM. Ch. Moureu et H. Schindler ont étudié les acides α.β-dibromoamylacrylique et α.β-diiodo-amylacrylique et quelques-uns de leurs sels. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 23 mai 1913.

L'action de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone : obtention d'une α-dicétone nouvelle, le phénylbenzylglyoxal.

La communication de MM. Charles Dufraisse et Henri Moureu se rattache à un travail d'ensemble relatif à une cétone éthylénique, la benzalacétophénone $C^6H^5-CO-CH=CH-C^6H^5$, et ses dérivés. Bien que l'objectif général de cette étude soit la stéréochimie, des résultats intéressant la chimie de synthèse ont été déjà enregistrés: ce sont encore des résultats de ce genre que présentent les auteurs.

En collaboration avec M. Gérald, M. Dufraisse avait montré précédemment la curieuse réactivité de la double liaison de l'α-bromobenzalacétophénone $C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5$, très analogue à celle de la triple liaison des corps acétyléniques, étudiée par M. Charles Moureu et ses collaborateurs. C'est ainsi que les alcools se fixent sur la double liaison de la bromobenzalacétophénone en donnant d'abord naissance à un composé saturé :

$$C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5 \xrightarrow{R-OH} C^6H^5-CO-CHBr-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-C^6H^5$$

puis, dans une 2e phase, il y a élimination de HBr et rétablissement de la double liaison :

$$C^6H^5-CO-CHBr-\underset{\displaystyle O-R}{\underset{|}{CH}}-C^6H^5 \xrightarrow{-HBr} C^6H^5-CO-CH=\underset{\displaystyle O-R}{\underset{|}{C}}-C^6H^5$$

ces mêmes composés éthyléniques pouvant être obtenus par l'action directe des alcools sur le benzoylphénylacétylène $C^6H^5-CO-C\equiv C-C^6H^5$. Enfin, ces composés éthyléniques, sous l'influence des acides étendus, donnent le dibenzoylméthane $C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5$.

MM. Charles Dufraisse et Henri Moureu se sont proposé d'étudier d'une manière analogue l'action des amines sur la bromobenzalacétophénone, en s'attachant surtout à une étude approfondie des réactions et à la recherche des termes intermédiaires.

En 1904, Watson, faisant réagir la pipéridine sur la bromobenzalacétophénone, avait isolé, entre autres corps, un composé rouge auquel il avait attribué la formule :

$$C^6H^5-CO-CH=\underset{\displaystyle NC^5H^{10}}{\underset{|}{C}}-C^6H^5$$

ce qui semblait établir l'analogie complète du mode d'action de la pipéridine avec celui des alcools. Cependant, conformément à ce

qui vient d'être rappelé pour les alcools, le benzoylphénylacétylène fixe bien la pipéridine en donnant naissance au composé :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C(NC^5H^{10})\text{-}C^6H^5$$

(E. André), mais le corps jaune obtenu est différent du précédent.

Les auteurs ont repris l'étude de l'action de la pipéridine sur la bromobenzalacétophénone; ils ont isolé le composé saturé d'addition (corps A) (fus. inst. 164°), très éphémère, qui avait échappé à Watson. Le corps A, traité par les alcalis, donne naissance au corps rouge décrit par le savant anglais.

Pour fixer la position du reste pipéridiné dans les deux composés précédents, les auteurs ont hydrolysé le corps rouge. Ils ont obtenu ainsi un composé jaune pâle, fus. inst. 67-68, très altérable à l'air, dont ils ont établi la formule : c'est une α-dicétone nouvelle, le phénylbenzylglyoxal $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$.

Ceci entraîne pour le corps rouge de Watson la formule :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^5$$

différente par conséquent de celle qu'avait admise l'auteur, et pour le corps intermédiaire A la formule un peu inattendue suivante :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Ces résultats comportent les conclusions suivantes :

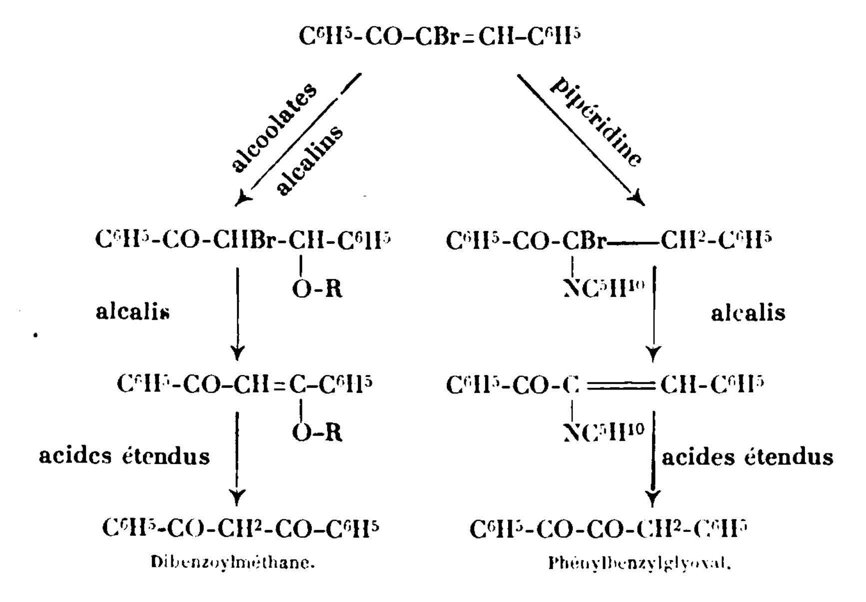
1° Contrairement à ce qu'aurait pu laisser supposer l'étude de l'action des alcools, le mécanisme d'addition aux doubles liaisons n'est pas le même que le mécanisme d'addition aux triples liaisons.

2° Le composé rouge de Watson de formule :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^5$$

pouvait sembler issu d'un processus direct de substitution à partir de la bromobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5$, conformément à la réaction classique d'Hoffmann. Le présent travail démontre qu'il n'y a là qu'une apparence : il y a, en réalité, deux réactions consécutives l'une d'addition et l'autre d'élimination. Sans aucun doute, conformément à une opinion de plus en plus généralement admise, il doit en être de même dans toutes les réactions dites de substitution.

3° *On peut, à partir d'une même substance, et par des transformations régulières, préparer avantageusement, à volonté, soit une dicétone β, soit une dicétone α :*



Synthèse au moyen de l'amidure de sodium.
Méthode générale de préparation des éthers alcoyldiphénylacétiques.

Mlle Ramart rappelle qu'elle a déjà montré que, par l'action de l'amidure de sodium sur l'éther diphénylacétique, il se forme un produit de substitution susceptibles de réagir sur les dérivés halogénés pour donner naissance, avec d'excellents rendements, après saponification, aux acides de formule générale :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \diagdown \\ \quad C\text{-}CO^2H \\ R \diagup\end{matrix}$$

C'est ainsi que, en dehors de l'acide diphénylbenzylacétique déjà décrit dans une précédente communication, les acides suivants ont été préparés :

Acide diphénylméthylacétique $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \diagdown \\ \quad C\text{-}CO^2H \\ CH^3 \diagup\end{matrix}$ P.F. 172°

Acide isopropyldiphénylacétique $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \diagdown \\ \quad C\text{-}CO^2H \\ (CH^3)^2=CH \diagup\end{matrix}$ P.F. 166°

Acide allyldiphénylacétique $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \diagdown \\ \quad C\text{-}CO^2H \\ CH^2=CH\text{-}CH^2 \diagup\end{matrix}$ P.F. 142°

Cette méthode est intéressante en ce sens qu'elle permet de préparer facilement des acides diarylacétiques-α-alcoylés qui, en dehors de l'acide diphényléthylacétique (déjà préparé par une toute autre méthode par Zincke et par M. Tiffeneau), étaient très difficilement accessibles.

Sur la préparation de la monoéthylamine.

M. SOMMELET indique comment, en passant par la benzylidèneméthylimine, il isole la monométhylamine pure des produits de la réaction de Cambier et Brochet : action de la formaldéhyde sur le chlorure d'ammonium. Un mémoire sera publié au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 31 JANVIER 1924.

Présidence de M. M. POLONOVSKI.

M. PASCAL a poursuivi ses recherches sur les métaphosphates et découvert des phénomènes de polymorphisme dans les sels alcalins insolubles, que l'on peut facilement suivre par les mesures de viscosité des solutions dans les pyrophosphates ou les hexamétaphosphates.

Pour le sel de potassium par exemple, la viscosité prend une valeur faible η_1 quand on le prépare à partir du « sel de phosphore » potassique vers 170-190°. Cette viscosité prend une valeur η_2, sensiblement double de η_1, quand on dépasse la température de 420°. Si l'on fond le sel, à 817°, pour le laisser recristalliser, on obtient la seconde variété, de viscosité η_2, mais le refroidissement n'a pas encore permis de retrouver la première.

Si, au lieu de laisser cristalliser lentement le sel fondu, on le trempe brutalement, le verre insoluble obtenu donne des solutions non visqueuses dans le pyrophosphate ou l'hexaméthaphosphate, mais un réchauffement, *à toute température*. lui fait acquérir une viscosité nouvelle η_3, sensiblement triple de η_1; cette variété fond de 810° à 817° et le liquide obtenu peut décrire de nouveau le cycle précédent.

Toutes ces transformations sont lentes, soumises à des phénomènes d'irréversibilité apparente, qui en rendent l'étude assez pénible. il semble, en résumé, qu'il y ait, en dehors du sel insoluble évoluant à chaud vers le trimétaphosphate, quatre autres formes, irréductibles aux divers métaphosphates, mais susceptibles de se

transformer les unes dans les autres; il est remarquable que, seules, les formes cristallines sont celles qui soient douées de propriétés colloïdales en solution.

M. Michel POLONOVSKI a fait une causerie sur la phytochimie des alcaloïdes dans laquelle il expose l'état de la question et quelques considérations personnelles sur le mode de formation et le rôle dans la plante de ces bases végétales.

Société chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1923.

Présidence de M. H. GAULT, *président*.

Sur les anthraquinonylsemicarbazides, par MM. BATTEGAY et P. DASSIGNY. — Comme complément à l'étude sur les anthraquinonylurées (1), M. Battegay résume le travail fait en collaboration avec M. Dassigny sur les anthraquinonylsemicarbazides. Les auteurs ont notamment examiné la β.β'-anthraquinonyl-1.4-semicarbazide :

$$\beta C^{14}H^7O^2\text{-}\underset{1}{NH}\text{-}\underset{2}{NH}\text{-}\underset{3}{CO}\text{-}\underset{4}{NH}\text{-}\beta' C^{14}H^7O^2$$

qu'ils ont comparée à l'urée correspondante répondant au colorant à cuve commercial, le jaune Helindon 3GN. La semicarbazide en question constitue des cristaux rouge brique et donne à la teinture en cuve sur coton une nuance jaune d'or. L'opération de la teinture semble provoquer, comme dans le cas de certaines anthraquinonylurées, une hydrolyse de la semicarbazide, surtout lorsqu'on teint à des températures trop élevées.

Sur la constitution des sels de diazonium (2), par MM. BATTEGAY et J. BÉHA. — Dans leur étude sur les hydrazino- et arylhydrazinoanthraquinones, MM. Battegay et Amuat (3) expliquent des phénomènes de coloration, en apparence anormaux, en se basant sur des différences dans l'influence affinitaire qui joue entre le radical anthraquinonyle et l'atome ou groupe d'atomes qui y est soudé (4).

(1) M. BATTEGAY et J. BERNHARDT, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 32, p. 1510.
(2) M. BATTEGAY et BÉHA, *Bull. de Mulhouse*, 1923, t. 89, p. 211; *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 32, p. 1089.
(3) M. AMUAT, *Thèse de doctorat*, Strasbourg, 1923, p. 24.
(4) P. PFEIFFER, *Ann. Chem.*, t. 376, p. 202; t. 383, p. 92; t. 404, p. 1; t. 412, p. 253.

Ces auteurs arrivent à la conclusion et confirment (1) que dans la molécule de l'anthraquinone le substituant qui occupe la place d'un atome d'hydrogène en α, au voisinage direct du groupe carbonyle, peut influencer plus sérieusement qu'en position β la capacité affinitaire de ce dernier.

Inversement le groupe anthraquinonyle, avec le concours des valences résiduelles du groupe carbonyle, exerce sur un atome ou un groupe d'atomes logé en α une influence affinitaire plus prononcée que sur ce même atome ou groupe d'atomes dans l'emplacement β.

L'existence et la variation de cette capacité affinitaire sont examinées dans une étude sur les sels des α et β anthraquinonyldiazoniums et leurs dérivés. Les auteurs ont essayé de mettre la stabilité variable de ces composés en rapport avec l'influence affinitaire exercé sur le radical anthraquinonyle. Les résultats obtenus ont donné lieu à des considérations générales, exposées provisoirement d'une manière succincte sur la formule de constitution des sels de diazonium.

Les auteurs se rattachent à l'essai de Werner (2) qui avait esquissé dans un but de généralisation la constitution des sels de diazonium d'après ses idées sur les sels complexes.

Sur les anthraquinonyltétrazènes, par MM. M. Battegay et J. Béha. — MM. Battegay et Béha, guidés par des idées conductrices similaires à celles du précédent travail, ont étudié l'action de l'hydrazine sur les sels de l'α et du β-anthraquinonyldiazonium (3).

L'hydrazine agit généralement sur les sels d'aryl-diazonium pour fournir d'une manière prépondérante de l'aryl-diazoïmide et de l'ammoniaque et accessoirement de l'arylamine et de l'acide azothydrique (4). On admet que l'obtention de ces composés est précédée de la formation intermédiaire d'une combinaison instable, l'aryltétrazène :

$$Ar-N=N-NH-NH^2$$

Cette hypothèse a été appuyée, notamment par Curtius, en isolant des acylaryltétrazènes obtenus en partant d'acylhydrazines.

Ces acylaryltétrazènes, également peu stables, se décomposent et fournissent précisément des produits de scission conformes à ceux obtenus plus haut avec l'hydrazine.

La constitution des acylaryltétrazènes répond d'après Curtius à

(1) P. Pfeiffer, *loc. cit.* t. 398, p. 137 ; Scholl et Zinke, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 1419.

(2) Werner, *Ann. Chem.* 1902, t. 322, p. 290, voir également A. Hantzsch, *D. ch. G.*, 1922, t. 54, p. 2604.

(3) Wacker, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2593-3920.

(4) Noelting et Michel, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 86; Curtius, *loc. cit.*, 1893, t. 26, p. 1263; v. Pechmann, *loc. cit.*, 1896, t. 29, p. 2186.

la formule d'un tétrazène disubstitué en 1 et 4. Cette formule présente une double liaison logée entre les azotes 1 et 3 :

$$\underset{1}{Ar-N}=\underset{2}{N}-\underset{3}{NH}-\underset{4}{NH}-CO_7R$$

et correspond à l'hydrure d'azote hypothétique :

(I) $$NH=N-NH-NH^2$$

qui peut évidemment être conçu sous une forme tautomère :

(II) $$H^2=N-N=N-N=H^2$$

Avec les sels des α et β anthraquinonyldiazoniums, MM. Battegay et Béha obtiennent des anthraquinonyltétrazènes remarquables par leur stabilité et leur coloration.

Les résultats de leur étude sur la constitution de ces tétrazènes militent en faveur d'une formule :

$$C^{14}H^7O^2-\underset{1}{NH}-\underset{2}{N}=\underset{3}{N}-\underset{4}{NH^2}$$

avec la double liaison tétrazénique logée symétriquement entre les azotes 2 et 3. Il s'agirait par conséquent de dérivés de l'hydrure d'azote hypothétique (II) qui est d'ailleurs également la substance-mère des tétrazènes-tétrasubstitués stables :

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>N-N=N-N<\!\!\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}$$

MM. H. Gault et P. Ehrmann décrivent le mode de préparation qui leur a permis d'obtenir à partir des acides gras supérieurs des éthers mixtes cellulosiques à radicaux acides minéraux ou organiques inférieurs.

Ils décrivent en particulier les propriétés de lauro- et palmito nitro- et acétocelluloses. Tous ces éthers sont solubles dans le benzène et les carbures aromatiques. Leurs autres propriétés sont intermédiaires entre celles des nitro- ou acétocelluloses et des éthers cellulosiques des acides gras supérieurs.

MM. H. Gault et H. Benlian communiquent les résultats d'essais préliminaires qu'ils ont effectués sur la chloruration du méthane pur et du gaz naturel de l'Ain.

D'une manière générale, les courbes qui résument leur expériences, confirment les résultats obtenus jusqu'à présent dans cette voie.

Cette étude est poursuivie et sera étendue progressivement aux carbures méthaniques homologues.

(1) Wieland, *Die Hydrazine*, p. 33-39; E. Fischer, *Ann. Chem.*, 1877, t. 190, p. 109; Wieland, Susser et Fressel, *loc. cit.*, 1912, t. 392, p. 181, 185, etc., etc.

M. H. GAULT expose les grandes lignes du plan de travail qu'il a adopté pour l'étude systématique de la dissociation pyrogénée des carbures purs.

MM. H. GAULT et F. A. HESSEL ont étudié la dissociation pyrogénée de l'hexadécane normal pur. Ils l'ont connaître les détails de la méthode expérimentale qu'ils ont suivie et discutent les courbes déduites de l'étude des produits, liquides et gazeux, recueillis au cours de la dissociation.

MM. H. GAULT et Y. ALTCHIDJIAN ont effectué des recherches parallèles aux précédentes, sur la dissociation pyrogénée de l'hexadécène pur $C^{16}H^{32}$.

Les résultats obtenus, traduits sous forme de courbes dont ils donnent l'interprétation, montrent que les phénomènes observés au cours de la dissociation sont tout à fait comparables à ceux que l'on enregistre dans le cas de l'hexadécane; ils sont toutefois plus accusés.

Les charbons roumains, par Constantin BELCOT. — 1° L'ancienne conception sur la formation des charbons; 2° la distribution des charbons roumains; 3° les études de M. N. Danaila : composition, pouvoir calorifique, pouvoir calorifique calculé avec la formule Goutal et De Paepe; une méthode pour le dosage du soufre; 4° Les nouvelles théories et les nouvelles méthodes de travail physiques, chimiques et microchimiques (Pregl, Dubsky et Wise); 5° Le problème de l'azote et des gaz nobles inclus.

Sur la formation d'acide nitrique dans la fabrication de l'acide carbonique liquide, par A. COUDER. — Plusieurs séries d'expériences décrites antérieurement en collaboration avec M. Hackspill (*C. R.*, t. **176**, p. 1811; 1923) nous avaient permis de mettre en évidence le déplacement de l'acide nitreux de ses sels alcalins par l'acide carbonique. L'examen récent de tubes scellés fermés depuis huit mois a manifesté une réaction beaucoup plus avancée que celles qui avaient été observées précédemment. Après ce délai (température 15° environ) 1/5 du nitrite de potassium est décomposé par l'acide carbonique sous pression, et la pression partielle du NO formé atteint plusieurs atmosphères.

Un déplacement partiel de l'acide nitreux par l'acide carbonique est exigé par la théorie, comme MM. Ch. Marie et R. Marquis l'ont rappelé (*C. R.*, t. **138**, p. 367, 8 février 1904 et p. 674, 14 mars 1904). Mais ici on est en présence, non pas d'un équilibre, mais d'une réaction irréversible.

La loi d'équivalence photochimique et la prévision des réactions photochimiques, par M. VOLMAR. — Partant des données thermochimiques récemment établies par Fagans, Weinberg, Wertenstein, etc., M. Volmar a calculé, dans divers cas de photolyse de composés organiques étudiés au cours de ces dernières années par MM. Berthelot et Gaudechon et par lui-même, la quantité d'énergie

Fonctions	Corps soumis à la photolyse	λ calculée par la loi d'Einstein	λ mesurée	
			Berthelot	V. Henri
Cétones	Diméthylcétone $CH^3-CO-CH^3$	0,267 μ	0,30 μ > λ > 0,25 μ	0,28 μ
	Méthyléthylcétone $CH^3-CO-C^2H^5$	0,267	id.	0,28
	Diéthylcétone $C^2H^5-CO-C^2H^5$	0,262	id.	»
Aldéhydes	Aldéhyde CH^3-CHO	0,28	id.	0,278
	Propanal C^2H^5-CHO	0,27	id.	0,278
Acides	Acide acétique CH^3-CO^2H	0,209	0,26 > λ > 0,20	0,208
	Acide propionique $C^2H^5-CO^2H$	0,207	id.	0,208
Alcools	Alcool méthylique HCH^2OH	0,112	λ > 0,20	V. Henri n'a pu observer le maximum d'absorption, mais par extrapolation il a calculé qu'il devait être atteint pour : 0,12 M > λ > 0,10 M
	Alcool éthylique CH^3CH^2OH	0,111	id.	
	Alcool propylique $C^2H^5CH^2OH$	0,111	id.	
	Alcool isopropylique $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CHOH$	0,107	id.	

W nécessaire pour amener la molécule dans un état critique tel qu'elle puisse entrer en réaction. Il en a déduit, au moyen de la loi de l'équivalence photochimique d'Einstein : $W = hN$ (1), la fréquence N et par suite la longueur d'onde nécessaire pour produire la réaction, en admettant qu'un seul quantum soit mis en jeu par molécule.

Les valeurs obtenues sont parfaitement d'accord avec celles indiquées par M. Berthelot et ses élèves, et avec celles déduites des expériences de M. V. Henri sur l'absorption des rayons ultraviolets par les divers groupes fonctionnels.

La longueur d'onde donnée par la loi d'Einstein correspond exactement au maximum d'absorption que présente le corps considéré dans l'ultra-violet. (Voir le tableau page 319.)

L'introduction dans la molécule d'un ou plusieurs CH^2 ne change pas sensiblement la longueur d'onde nécessaire à la photolyse. Celle-ci est donc caractéristique du groupement fonctionnel lui-même :

	M
Cétonique > CO	$\lambda = 0,27$
Aldéhydique COH	0,27
Acide CO^2H....................	0,20
Alcoolique	0,11

MM. Nicloux et R. Guillemet ont appliqué la microanalyse à la combustion du diamant; quatre analyses faites sur de petits diamants taillés, parfaitement incolores, dont le plus petit pesait moins de 2 milligrammes (exactement $1^{mgr},826$), le plus gros plus de 6 milligrammes (exactement $6^{mgr},133$), ont fourni le poids théorique d'acide carbonique avec des erreurs qui n'ont pas dépassé 0,25 p. 100 en plus ou en moins. C'est là une nouvelle démonstration des services que peut rendre la microanalyse lorsqu'on ne possède que quelques milligrammes d'une substance qui peut être très précieuse à des titres divers.

M. Maurice Nicloux dépose, en le commentant, sur le bureau et en fait hommage à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Strasbourg ainsi qu'à l'École supérieure de Chimie de Mulhouse, l'ouvrage de son ancien élève et préparateur Georges Welter. Il s'agit de la traduction du livre de Pregl sur la micro-analyse (F. Pregl, *La micro-analyse organique quantitative*, traduit par Georges Welter. Préface du docteur Maurice Nicloux, 1 vol. in-8°, 223 p., 14 fig., 1923. Paris, Les Presses Universitaires, éditeur), qui permettra la diffusion en France des méthodes si intéressantes qui permettent, sur quelques milligrammes seulement d'une substance organique d'y doser : carbone, hydrogène (micro-Liebig), azote (micro-Dumas et micro-Kjeldahl) chlore, soufre, etc.; de doser également les groupes méthoxyles et éthoxyles, le groupe méthyle fixé à l'azote, de déterminer enfin le poids moléculaire.

(1) h est la constante de Planck, $6,5.10^{-27}$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 32. — Contribution à l'étude des vanadates d'ammonium; par M. Maurice LACHARTRE.

(11.1.1924.)

Nous nous proposons, dans ce travail, d'apporter quelques éclaircissements sur la constitution et certaines propriétés des vanadates d'ammonium. On sait que, des divers composés oxygénés du vanadium, les sels dérivés de l'anhydride vanadique V^2O^5, sont parmi les plus courants et les mieux connus. Il existe plusieurs acides vanadiques, analogues aux acides phosphoriques, mais seul l'acide métavanadique donne des combinaisons ammoniacales bien définies.

On a décrit un grand nombre de vanadates d'ammonium; le plus important est le vanadate neutre ou métavanate, VO^3NH^4, qui résulte de l'union d'une molécule de V^2O^5, avec deux molécules d'ammoniac, et une molécule d'eau. On connaît aussi des vanadates acides, qui proviennent de la combinaison de plusieurs molécules de V^2O^5, avec plusieurs molécules d'ammoniaque, par exemple le bivanadate d'ammonium $2V^2O^5(NH^4)^2O$.

Nous avons d'abord tenté de préparer du métavanate d'ammonium dans un état de pureté satisfaisant. Si l'on dispose d'anhydride vanadique pur, il suffit après l'avoir imprégné d'eau, de le saturer par de l'ammoniaque, en ajoutant un petit excès de ce réactif, et de faire cristalliser dans l'eau légèrement ammoniacale.

L'acide vanadique commercial (qui est en réalité de l'anhydride vanadique légèrement hydraté) renferme souvent des métaux étrangers, qu'il faut caractériser et éliminer; nous avons notamment constaté la présence de tungstène et de plomb. On se débarrasse aisément du tungstène, car le tungstate d'ammonium, qui se forme quand on sature l'acide brut par l'ammoniaque, étant très soluble, reste dissous dans les eaux-mères du vanadate d'ammonium. Pour éliminer le plomb, il faut saturer l'acide vanadique commercial par une quantité d'ammoniaque un peu inférieure à la proportion théorique; on évite ainsi la formation de vanadate de plomb et d'ammonium soluble. D'autre part, au lieu de faire cristalliser le métavanadate d'ammonium, par simple concentration de sa solution, on l'insolubilise par addition de chlorhydrate d'ammoniaque, qui retient tout le plomb en solution.

Le métavanadate d'ammonium ainsi préparé, déjà notablement purifié, est alors décomposé au four électrique vers 300°, le résidu après plusieurs réoxydations, est de l'anhydride vanadique pur, avec lequel on peut obtenir, par saturation directe, un métavana-

date d'ammonium dans un état de pureté satisfaisant. Nous contrôlons la pureté de ce produit :

1° Par une recherche qualitative des éléments étrangers existant dans le produit commercial ;

2° En pratiquant des dosages de V^2O^5, soit par calcination du métavanadate et pesée du résidu de V^2O^5 fondu, en prenant les précautions convenables pour éviter toute réduction (1), soit volumétriquement, en réduisant par SO^2 et réoxydant par MnO^4K, la solution aqueuse acidifiée du métavanadate d'ammonium. Voici, à titre d'exemple, les résultats d'une analyse de métavanadate, pratiquée par ces deux méthodes :

		Volumétrie	Calcination	Théorie
Dosage nº 1.	V^2O^5 0/0....	77,79	77,42	
— nº 2.		77,85	77,5	77,77
— nº 3.		77,89	77,59	

3° Par des dosages d'ammoniaque effectués suivant le principe de Schloesing dont les résultats sont très voisins des chiffres théoriques.

Nous avons étudié quelques propriétés du métavanadate d'ammonium ainsi obtenu :

1° *Densité.* — La densité, déterminée par la méthode de MM. Le Châtelier et Bogitch, modifiée par M. Damiens, est égale à 2.326 ± 0.008.

2° *Solubilité dans l'eau.* — Nous opérons d'abord à la température du laboratoire ; dans ces conditions la saturation de la solution se trouve réalisée après trente heures environ d'agitation. La solubilité à + 15° par rapport à l'eau est de 5,18 0/00 ± 0,13. Pour les températures plus élevées, + 32°, + 50° + 70 + 96°, la saturation est obtenue par agitation mécanique au sein d'un thermostat, les écarts de température ne dépassant pas ± 1°. La solution chaude redevenue limpide après repos, est introduite dans des petits tubes, bouchés à l'émeri, pour être pesée et dosée.

A + 32° la solubilité atteint 10,1 0/00.

Pour les températures supérieures, il devient difficile de déterminer la solubilité du métavanadate, à cause de l'instabilité de ce composé, qui subit alors des pertes d'ammoniac importantes. A partir de + 50°, le sel se dissocie sensiblement, et si l'on pratique le dosage de l'ammoniaque et celui de V^2O^5 dans un même échantillon de solution, on voit que le rapport $\frac{V^2O^5}{NH^3}$, s'écarte du rapport normal qui est 5,26. D'autre part, en exprimant comparativement la solubilité calculée d'après le poids de V^2O^5, ou d'après celui de NH^3, les chiffres correspondant aux dosages de NH^3, sont plus

(1) Pour éviter la réduction, on traite par l'acide azotique la prise d'essai du sel, pesé dans le creuset, avant de le calciner. On trouvera des détails complémentaires dans notre thèse : Contribution à l'étude des vanadates d'ammonium. Thèse de Doctorat. Faculté de Pharmacie. Paris, 1923.

faibles. Ces deux faits mettent bien en évidence la perte d'ammoniac subie par le sel en solution. On ne peut donc pas déterminer avec précision la solubilité du métavanadate d'ammonium, à partir de + 50° environ.

Les chiffres trouvés par nous ne sont qu'approximatifs, mais peuvent cependant donner une indication utile pour préparer une solution de ce sel à une température déterminée.

Le tableau suivant résume les résultats observés :

Température	Solubilité 0/00 (en grammes)
+ 15°	5,18
+ 32	10,4
+ 50	16,1
+ 70	36,0
+ 96	65,0

Nous avons étudié, en outre, la solubilité du métavanadate, dans quelques dissolvants organiques. Il est insoluble dans l'éther de pétrole, et le tétrachlorure de carbone, très peu soluble dans l'alcool à 90°, l'alcool méthylique, l'éther, l'acétone, le chloroforme, le sulfure de carbone.

3° *Décomposition par la chaleur.* — Pour étudier la décomposition du métavanadate sous l'influence de la chaleur, nous chauffons ce sel dans le vide et en solution aqueuse.

La décomposition dans le vide s'effectue dans un tube en U, relié à une trompe à vide et à un manomètre à mercure, l'atmosphère de l'appareil étant desséchée par un tube à soude. Le tube en U renfermant le métavanadate plonge dans un bain d'huile, dont la température est réglée à ± 2°.

Plusieurs expériences sont faites, en variant la température et la durée du chauffage, les gaz dégagés étant soumis à l'analyse de même que les produits résiduels décomposés. Les résultats observés nous conduisent aux conclusions suivantes :

La décomposition subie par le métavanadate dans le vide, par la chaleur, est caractérisée, soit par une simple perte d'ammoniac, soit par une réduction, suivant la température. La dissociation se manifeste nettement à partir de 135°. Jusqu'à 210° le sel perd de l'ammoniac et laisse un résidu qui est du trivanadate d'ammonium anhydre. Au delà de 210°, le sel subit une réduction, qui se manifeste par l'apparition d'azote mélangé à l'ammoniac dégagé, et il en résulte un produit faiblement ammoniacal, constitué en grande partie par des oxydes inférieurs du vanadium.

Décomposition en solution aqueuse. — Nous employons, pour ces essais, une solution aqueuse de métavanadate, saturée à l'ébullition, en présence d'un excès de sel, et filtrée. Cette solution soumise à une ébullition prolongée subit une décomposition plus ou moins complète, suivant les conditions d'expérience. Si l'on opère dans une capsule, il y a perte rapide d'ammoniac et d'eau : la perte d'ammoniac détermine la formation de sels acides : bivanadate d'ammonium qui reste en solution, et trivanadate qui précipite.

La perte d'eau amène, par suite de la concentration, un dépôt de métavanadate non altéré.

Si l'on opère dans un ballon, la solution subit une perte rapide d'ammoniac, d'où résulte surtont la formation de trivanadate, et une perte lente d'eau qui amène une légère précipitation de métavanadate. On voit que dans les deux cas les produits obtenus sont hétérogènes.

Étude des vanadates acides d'ammonium.

Nous avons étudié les deux principaux vanadates acides : le bivanadate $2V^2O^5(NH^4)^2O$ et le trivanadate $3V^2O^5(NH^4)^2O$. Ces formules sont celles des composés anhydres qui possèdent plusieurs hydrates comme nous le montrerons. Deux propriétés bien connues de ces sels nous ont servi de base, pour en entreprendre l'étude : 1° Le bivanadate se forme par l'action de l'acide acétique sur la solution de vanadate neutre; 2° le bivanadate se décompose en solution aqueuse, sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à du trivanadate.

Nous faisons agir l'acide acétique en proportions variées, sur des solutions chaudes de métavanadate, saturées à l'ébullition. Dans une série de capsules, une même quantité de solution de métavanadate est additionnée de quantités différentes d'acide acétique, calculées pour correspondre à un rapport déterminé de molécules-grammes entre l'acide et le sel dissous. On observe la formation de précipités plus ou moins abondants, surmontés d'une eau-mère jaune foncé. Nous analysons séparément les divers précipités ainsi que les eaux-mères.

Tous ces précipités ont une composition semblable et sont constitués par un même corps, dont nous allons chercher à établir la formule.

Comparons cette composition à celle du trivanadate à divers états d'hydratation :

	NH^3	V^2O^5
Trouvé	5,24	85,77
Calculé pour $3V^2O^5(NH^4)^2O$ anhydre	5,68	91,3
— — + $1H^2O$	5,51	88,53
— — + $2H^2O$	5,36	86,11
— — + $3H^2O$	5,21	83,74

Nous voyons que les résultats donnés par l'analyse de ce précipité permettent de le rapprocher du trivanadate à $2H^2O$.

Quant aux eaux-mères, elles précipitent abondamment par addition d'alcool, et le précipité donne à l'analyse les chiffres suivants : V^2O^5 : 77,96 — NH^3 : 7,51.

Comparons ces chiffres avec ceux que donne le calcul pour le bivanadate anhydre, et à divers états d'hydratation :

	NH^3	V^2O^5
Trouvé	7,51	77,96
Calculé pour $2V^2O^5(NH^4)^2O$	8,17	87,5
— — + $1H^2O$	7,83	83,87
— — + $2H^2O$	7,5	80,53
— — + $3H^2O$	7,23	77,41

Nous voyons que la teneur en V^2O^5 du produit analysé se rapproche beaucoup de celle du bivanadate à $3H^2O$, par contre, la proportion d'ammoniac correspond au sel à $2H^2O$.

Nous sommes donc bien en présence de bivanadate, et nous reviendrons plus loin sur son état d'hydratation. Retenons pour le moment que les eaux-mères provenant de l'expérience précédemment décrite sont des solutions de bivanadate.

Les résultats trouvés amènent aux conclusions suivantes : Quand le taux d'acidité en acide acétique atteint 3 à 4 0/0, il se forme surtout du bivanadate qui reste en solution; quand la proportion d'acide varie entre 10 et 20 0/0, il se précipite en abondance du trivanadate d'ammonium, tandis qu'une faible quantité de bivanadate reste en solution; enfin pour des teneurs en acide, comprises entre 20 et 66 0/0, on constate que le trivanadate se redissout d'autant plus que la solution devient plus acide. Le tableau suivant (p. 326) résume cette expérience.

Les colonnes nos 3 et 4 de ce tableau indiquent le taux d'acidification le plus favorable à la formation d'une solution de bivanadate. Pour en isoler le sel à l'état solide, on le précipite par addition d'alcool, on redissout dans l'eau, et on fait cristalliser par évaporation dans le vide en présence de soude. On obtient ainsi de très beaux cristaux volumineux, de couleur jaune bichromate.

Parmi les divers acides organiques couramment utilisés, l'acide acétique est celui qui donne les meilleurs résultats. Les acides salicylique et benzoïque déterminent aussi la formation de bivanadate, mais en même temps prennent naissance, en présence de l'alcool, des éthers très odorants, dont on n'arrive pas à séparer le bivanadate.

En résumé, voici la technique qui nous paraît la meilleure pour obtenir du bivanadate pur :

Préparer une solution saturée à l'ébullition de métavanadate, y ajouter 4 0/0 d'acide acétique, filtrer s'il se forme quelques flocons rouges. Verser dans la solution refroidie environ deux fois son volume d'alcool à 90°. Laisser la précipitation s'effectuer pendant un quart d'heure environ. Recueillir et laver le précipité à l'alcool à 90°, jusqu'à ce que l'alcool de lavage ne renferme plus trace d'acide acétique, l'essorer complètement, le dissoudre dans la plus petite quantité d'eau possible (environ quatre fois son poids d'eau), filtrer la solution et la concentrer dans le vide sulfurique jusqu'à cristallisation.

Pour déterminer avec précision l'état d'hydratation du bivanadate, nous opérons de la façon suivante : 6 gr. de bivanadate cristallisé, séché à l'air libre, sont divisés en 3 parties que nous pesons dans des cristallisoirs munis d'un couvercle rodé. L'un des échantillons est mis dans un dessiccateur ordinaire à soude, un autre dans le vide en présence de soude, un troisième dans le vide sulfurique.

En présence de soude, la perte de poids est de 0,92 0/0, elle correspond à de l'eau d'interposition; dans le vide sulfurique, elle atteint 7,80 0/0. Comparons ce chiffre aux pertes théoriques calculées pour le bivanadate à $3H^2O$ et $2H^2O$.

Numéro des capsules	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Quantité d'acide acétique ajouté.	10 gtes	1 cc.	5 cc.	10 cc.	18,18 gr	24,24 gr	30,3 gr	42,42 gr	60,6 gr	79,2 gr	132 gr
Poids de solution saturée à l'ébullition.	250 grammes				200 grammes						
Taux d'acidité 0/0....	0,07	0,42	2,10	4,20	9,9	12,12	15,15	21,21	30,3	39,6	66
Rapport des molécules grammes $\frac{VO^3NH^4}{\text{Acide acétique}}$	Pour les 4 premières colonnes, ce rapport n'est pas un nombre simple.				$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{20}$
Aspect de la solution après addition de l'acide.	jaune or foncé	jaune orange clair	jaune orange très foncé	—	jaune orange	jaune or foncé	jaune or foncé	jaune or foncé	jaune or foncé	jaune or foncé	jaune or foncé
Aspect du précipité			très léger rouge foncé	léger rouge foncé	abondant rouge foncé	abondant rouge foncé	abondant rouge foncé	abondant rouge foncé	peu abondant rouge foncé	peu abondant rouge foncé	tr. peu abondant rouge foncé
Composition du précipité { V^2O^5 0/0......			non analysé quantité insuffisante.		85,33	85,67	85,63	85,67	85,98	85,78	non analysé
Composition du précipité { NH^3 0/0.......					5,11	5,31	5,34	5,27	5,26	5,33	

Perte d'eau du bivanadate à $3H^2O$ *et* $2H^2O$

1° Pour le sel à $3H^2O$:

		0/0
La perte de 1 molécule d'eau correspond à		3,78
La perte de 2 molécules d'eau	—	7,65
La perte de 3 molécules d'eau	—	11,48

2° Pour le sel à $2H^2O$:

		0/0
La perte de 1 molécule d'eau correspond à		3,98
La perte de 2 molécules d'eau	—	7,96

Une perte de 7,80, d'après ce tableau, correspond à une perte de $2H^2O$, aussi bien pour le sel à $3H^2O$ que pour l'hydrate à $2H^2O$. Mais l'analyse nous a indiqué une composition qui se rapproche beaucoup de celle du bivanadate à $3H^2O$, il est donc logique de conclure que le sel étudié est bien l'hydrate à $3H^2O$.

Il reste à vérifier si la dessiccation dans le vide sulfurique n'a fait perdre à cet hydrate que de l'eau, et non pas en même temps de l'ammoniac. Or, l'analyse du produit desséché lui assigne la composition suivante : V^2O^5 : 83,78 0/0, NH^3 : 7,70 0/0, qui est précisément celle du bivanadate à $1H^2O$. Nous résumons, dans le tableau suivant les résultats trouvés comparativement aux chiffres théoriques :

	Trouvé		Calculé			
	NH^3	V^2O^5			NH^3	V^2O^5
Bivanadate cristallisé de sa solution aqueuse	7,51	77,96		anhydre	8,17	87,5
Produit desséché dans le vide sulfurique	7,70	83,78	Bivanadate	à $1H^2O$	7,83	83,87
			—	à $2H^2O$	7,5	80,53
			—	à $3H^2O$	7,23	77,44

L'examen de ce tableau nous permet de conclure que le bivanadate cristallise en solution aqueuse avec 3 molécules d'eau, et qu'il existe un autre hydrate à $1H^2O$ stable dans le vide sulfurique à la température ordinaire.

Solubilité du bivanadate d'ammonium.

Une des propriétés les plus intéressantes de ce sel, étant sa grande solubilité dans l'eau, nous déterminons cette solubilité à la température ordinaire.

10 gr. de bivanadate sont mis dans un tube à essai avec 30 gr.

d'eau, et soumis à l'agitation mécanique. Puis nous faisons le dosage de la solution limpide, prélevée après repos d'un quart d'heure, comme il a été indiqué au sujet de la solubilité du métavanadate. Voici les résultés trouvés :

Temps d'agitation en minutes		Poids de V^2O^5 en grammes	Poids de solution en grammes	Solubilité pour 100 exprimée en bivanadate
30	I..	0,804	3,740	27,54
	II.	0,909	4,278	27,38
60	L.	0,791	3,610	28,25
	II.	0,612	2,810	28,11
90	i..	0,673	3,120	27,82
	II.	0,751	3,490	27,82

La saturation est donc beaucoup plus rapide que dans le cas du métavanadate, et se trouve déjà réalisée après une demi-heure d'agitation. La solubilité s'élève à 28 gr. pour 100 environ à 16°.

Préparation du trivanadate d'ammonium.

Le trivanadate à $2H^2O$ se forme par addition d'acide acétique à une solution saturée à l'ébullition de métavanadate, en employant environ 3 molécules-grammes d'acide pour une de métavanadate, ce qui correspond à un taux d'acidité de 10 0/0 en poids. Le précipité est essoré à la trompe, lavé et séché à poids constant dans le vide en présence de soude. Soumis à la dessiccation dans le vide sulfurique, il subit une perte de 5,86 0/0 de son poids; la perte théorique du trivanadate à $2H^2O$ étant de 5,83 0/0, pour 2 molécules d'eau perdues, on voit que le produit préparé comme nous venons de l'indiquer est bien l'hydrate à $2H^2O$. D'ailleurs l'analyse du produit desséché dans le vide sulfurique, donne les résultats suivants : V^2O^5 : 90,74 0/0, NH^3 5,62 0/0, qui correspondent bien à la composition du trivanadate anhydre.

Il existe un troisième trivanadate, déjà décrit par Ditte, c'est la variété jaune cristallisée, que l'on obtient en faisant bouillir une solution aqueuse de bivanadate. Il est commode d'opérer dans un ballon que l'on chauffe au moyen d'un bain de chlorure de calcium ; on sépare par filtration le trivanadate, dès qu'il s'en est formé un peu, et la solution filtrée est de nouveau soumise à l'ébullition. Après trois précipitations, les eaux-mères ne retiennent presque plus rien en solution. Les divers précipités sont identiques; leur analyse donne les chiffres suivants que nous comparons à la composition théorique du trivanadate d'ammonium anhydre $3V^2O^5.NH^4{}^2O$.

	NH^3	V^2O^5
Trouvé	5,65	90,88
Théorique	5,68	91,32

Il est donc permis de conclure que le produit obtenu est bien du trivanadate anhydre. Il présente l'aspect d'une poudre cristalline jaune rouge, constituée par des lames minces, octogonales, nettement visibles au microscope.

En résumé nous avons obtenu trois variétés de trivanadate :

Le trivanadate jaune cristallisé de Ditte.

Un trivanadate rouge à $2H^2O$.

Un trivanadate rouge anhydre.

Nous déterminons les densités de ces trois composés, afin de les comparer entre elles. Ces densités sont les suivantes :

Trivanadate rouge à $2H^2O$	2.594	± 0,01
Trivanadate rouge anhydre......	2.163	± 0,09
Trivanadate jaune anhydre	3.029	± 0,012

Il semble donc bien, d'après ces résultats, que le trivanadate rouge anhydre soit un corps nettement différent du trivanadate jaune anhydre.

Action des acides minéraux sur le métavanadate d'ammonium.

Nous étudions l'action des acides azotique, sulfurique, et chlorhydrique, dans des conditions d'expérience identiques à celles que nous avons indiquées pour l'acide acétique.

1° *Action de l'acide azotique.* — L'acide azotique détermine des précipités ou la formation de produits solubles, dont les solutions précipitent par ébullition. Leur composition varie avec les quantités d'acide ajouté, comme l'indique le tableau suivant :

Numéro des capsules	1	2	3	4	5
Volume de solution saturée de VO^3NH^4	cc. 700	cc. 350	cc. 180	cc. 180	cc. 180
Quantité d'acide en cc..	34	44,5	29	37	74
Rapport des molécules grammes $\frac{VO^3NH^4}{NO^3H}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$
Résultat observé	précipité abondant		précipité peu abondant	solution	
V^2O^5 0/0 en grammes..	84,7	86,44	88,35	88,36	
NH^4 0/0	2,83	2,12	2,01	2,09	

On voit que ces produits sont des vanadates acides d'ammonium non définis, dont la composition varie suivant le taux d'acidité du milieu où ils se forment, et non pas de l'acide vanadique hydraté comme on le croyait. Nous avons vérifié par des lavages très minutieux et prolongés, que les petites quantités d'ammoniaque trouvées font bien partie de la molécule et ne correspondent pas simplement à des traces d'eau de lavage, retenues par le produit très pulvérulent.

2° *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique agit d'une façon tout à fait comparable à NO^3H, et détermine la formation de vanadates acides d'ammonium non définis, comme le montre le tableau suivant :

Numéro des capsules	1	2	3	4	5
Quantité d'acide en cc.	7,5	14,7	21,45	35	70,3
Rapport des molécules grammes $\frac{VO^3NH^4}{SO^4H^2}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$
Aspect observé.........	précipité abondant		précipité très faible	solution	
V^2O^5 0/0 en grammes...	86,59	87,64			
NH^3 0/0	2,20	2,23			

Précipités obtenus par l'ébullition des solutions mères.

V^2O^5	86,12	87,9	87,46	88,35	
NH^3	2,33	2,31	2,23	2,21	

Ces vanadates acides ainsi obtenus sont des produits pulvérulents, de couleur rouge ou brun rougeâtre, peu solubles dans l'eau. Examinés au microscope, ils apparaissent constitués par des fragments non visiblement cristallins, mais leur aspect est absolument homogène.

Ce caractère d'homogénéité, joint à cette particularité que leur composition n'est pas fixe, leur teneur en acide vanadique croissant avec la richesse en acide minéral de la solution dont ils proviennent, nous conduit à supposer que ces corps sont des solutions solides d'acide vanadique dans un vanadate d'ammonium.

3° *Action de l'acide chlorhydrique.* — L'acide chlorhydrique détermine la formation de précipités non homogènes contenant des parcelles verdâtres, et de composition très dissemblable, comme le montre le tableau suivant :

Numéro des capsules	1	2	3
Quantité d'acide en gr.	6	15	30
Rapport des molécules grammes $\frac{VO^3NH^4}{HCl}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$
Aspect des précipités.	rouge très abondant, le liquide se prend en gelée.	rouge très abondant	précipité abondant surmonté d'un liquide jaune pâle.
V^2O^5 0/0 en gr.	30,38 — —	84,53 — —	88,33 79,80 75,12
NH^3 0/0 en gr.	2,79 —	2,93 —	3,77 3,07

Nous remarquons que les analyses du n° 3 donnent des chiffres très dissemblables, ce qui s'explique par l'hétérogénéité du précipité. Il est clair qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, des phénomènes de réduction sont intervenus, car V^2O^5 est un oxydant énergique, et des combinaisons chlorées des oxydes inférieurs de vanadium V^2O^4 par exemple, ont pris naissance, ce qui explique la présence des particules verdâtres; (les sels de V^2O^4 sont verts).

En résumé, l'action de l'acide chlorhydrique conduit à l'obtention de produits non définis, renfermant du chlore, de l'acide vanadique et de l'ammoniaque. En présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, il se produit des réductions, et on obtient un mélange très hétérogène qui n'a pas de composition fixe.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous venons de rapporter nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Nous avons défini les conditions de préparation du métavanadate d'ammonium, dans un état de pureté satisfaisant, en par-

tant soit d'acide vanadique pur, soit d'un produit commercial impur.

2° Nous avons déterminé la densité de ce sel qui est égale à 2,236 et sa courbe de solubilité dans l'eau.

3° De l'étude de la décomposition par la chaleur du métavanadate d'ammonium, il résulte que :

a) Le sel sec se transforme dans le vide, et dans des limites précises de température, en trivanadate anhydre, c'est là un nouveau mode de formation de ce corps.

b) En solution aqueuse, il se décompose à l'ébullition en bivanadate très soluble, et ce bivanadate se transforme lui-même en trivanadate anhydre, dans des conditions d'expérience que nous avons établies.

4° Nous avons mis en évidence l'existence de deux hydrates du bivanadate :

$$2V^2O^5(NH^4)^2O + 3H^2O$$

$$2V^2O^5(NH^4)^2O + 4H^2O$$

ce dernier n'avait pas encore été signalé.

5° Nous avons pu isoler 3 variétés différentes de trivanadate :

Un trivanadate jaune anhydre $3V^2O^5(NH^4)^2O$

Un trivanadate rouge anhydre $3V^2O^5(NH^4)^2O$

Un trivanadate rouge hydraté $3V^2O^5(NH^4)^2O + 2H^2O$

Ces deux derniers composés n'étaient pas connus jusqu'ici.

L'inégale densité des deux trivanadates anhydres nous fait penser que ce sont bien des corps différents.

6° Les acides décomposent le métavanadate en solution aqueuse, en donnant naissance à des vanadates acides définis, ou à des mélanges suivant le cas.

A. *Acides organiques.* — Les acides salicylique et benzoïque donnent du bivanadate à $3H^2O$.

L'acide acétique, produit simultanément deux sels définis : le bivanadate à $3H^2O$, le trivanadate à $2H^2O$.

B. *Acides minéraux.* — Les acides sulfurique et azotique, quelles que soient les proportions et les conditions expérimentales adoptées, ont donné naissance non pas à de l'acide vanadique pur hydraté, comme on le pensait jusqu'ici, mais à des produits contenant des proportions variables d'acide vanadique et d'ammoniaque, que nous croyons être des solutions solides d'acide vanadique dans un vanadate d'ammonium.

L'acide chlorhydrique donne naissance à des produits non définis, renfermant de l'acide vanadique, de l'ammoniaque, du chlore, et des produits de réduction de V^2O^5.

(Travail exécuté au Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris, sous la direction de M. le Professeur Lebeau.)

N° 33. — Solubilité de l'oxyde d'argent dans les dissolutions d'ammoniaque et de méthylamine; par M. L. J. OLMER.

(25.1.1924.)

On sait depuis longtemps que les sels d'argent sont solubles dans l'ammoniaque. Konovalow (1) semble être le premier qui ait admis dans la dissolution de l'azotate d'argent dans l'ammoniaque l'existence de l'azotate du complexe $Ag.2NH^3$. Berthelot et Delépine (2), par de nombreuses mesures calorimétriques, ont montré l'existence dans ces dissolutions de sels de la base $Ag.2NH^3$ OH, aussi forte que les alcalis les plus énergiques. Gauss (3), par des mesures cryoscopiques et des mesures de tension de polarisation a mis en évidence, dans les solutions très étendues d'Ag^2O dans l'ammoniaque, l'existence de la base $Ag.2NH^3.OH$ plus complètement ionisée que les bases alcalines.

A la suite d'une étude théorique de Bodländer et Fittig (4), qui montraient que l'ionisation complète de $Ag.2NH^3.OH$ exige la constance en solution du rapport $\frac{NH^3}{Ag}$, l'étude de la solubilité de Ag^2O dans l'ammoniaque a été faite par Euler (5) et surtout par Whitney et Melcher (6) qui ont trouvé en effet la constance du rapport $\frac{NH^3}{Ag}$; la moyenne de 18 mesures faites au thermostat à 25° était 3,314 avec limites extrêmes 3,424 et 3,196.

Daus ces mesures, les concentrations en ammoniac ne dépassent pas 1,522 molécules au litre. J'ai repris ce travail pour vérifier si la constance du rapport subsiste pour des concentrations bien supérieures, atteignant 10 molécules au litre.

Mode opératoire. — L'oxyde d'argent est préparé par réaction d'un très léger excès d'une solution de baryte sur une solution d'azotate d'argent; on n'introduit pas ainsi de carbonate d'argent, comme on le fait toujours si l'on emploie la soude ou la potasse. Le précipité est lavé à l'eau bouillie, séché dans le vide sec pendant plusieurs jours, à l'abri de la lumière, jusqu'à poids constant, puis mis en grand excès en présence d'un volume connu d'une dissolution connue d'ammoniaque. On agite 2 heures à la température du laboratoire (16-18°), on laisse reposer *exactement 24 heures*, et on décante. On analyse la solution en dosant l'argent à l'état de chlorure d'argent, et l'ammoniac à l'état de chlorure d'ammonium par évaporation au B.-M. et séchage dans le vide, ou par le chloropla-

(1) *Zeit. f. phys. Chem.*, 1899, t. **28**, p. 558.
(2) *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 326.
(3) *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1900, t. **25**, p. 236.
(4) *Zeit. f. phys. Chem.*, 1901, t. **39**, p. 597.
(5) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 1854.
(6) *Am. chem. Soc.*, 1903, t. **1**, p. 69.

tinate, les deux méthodes donnant des résultats très concordants (1).

Toutes les opérations étaient faites en double.

On obtient le tableau suivant :

TABLEAU I.

Numéro des solutions	Molécules d'NH^3 au litre	Atomes d'Ag au litre	Rapport $\frac{NH^3}{Ag}$
1	0,294	0,088	3,340
2	0,588	0,181	3,248
3	0,882	0,258	3,418
4	1,176	0,355	3,312
5	1,471	0,456	3,225
6	1,765	0,526	3,355
7	2,059	0,585	3,519
8	2,353	0,710	3,314
9	2,941	0,848	3,468
10	3,521	0,986	3,571
11	4,049	1,092	3,708
12	4,056	1,191	3,741
13	5,001	1,304	3,835
14	5,469	1,363	4,012

On voit que, pour les six premières solutions, la moyenne du rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ est 3,316, avec limites extrêmes 3,418 et 3,225, c'est-à-dire tout à fait les résultats de Whitney et Melcher. Puis (sauf pour la 8e), le rapport croît légèrement et régulièrement, et devient 4,012 pour 5,5 molécules de NH^3.

Il eût été intéressant de pousser plus loin les concentrations pour voir si, comme nous le verrons pour la méthylamine, le nombre d'atomes d'argent au litre passe par un maximum. Dans une première série d'expériences, j'avais été jusqu'à la concentration de 9,6 molécules d'ammoniaque au litre. Je ne puis donner mes résultats, parce que la méthode d'analyse que j'employais était fausse ;

(1) Je dois signaler que l'Ag^2O, ainsi séché dans le vide sec, se dissout plus lentement que l'oxyde fraîchement précipité, et laisse toujours un dépôt noir insoluble, très fin. J'ai pu obtenir 0gr,189 de ce dépôt. C'est une poudre amorphe, insoluble dans l'ammoniaque, se dissolvant dans une solution acide très étendue de permanganate, et décomposée par la chaleur. C'est probablement le sous-oxyde d'argent Ag^4O (Ag = 95,50 0/0 — théorie 96,4 0/0) signalé par von der Pfordten et par Güntz (*C. R.*, 1891, t. **112**, p. 861).

je dosais simplement la somme des molécules par l'acide sulfurique titré en présence d'hélianthine, et j'avais par différence l'argent. Mais la présence dans le dépôt d'oxyde d'argent, d'argent fulminant, montre qu'une partie de l'ammoniaque s'est transformée en composé azoté; la méthode ne valait rien.

Je n'ai pas osé recommencer les expériences pour d'aussi fortes concentrations, à cause des explosions très dangereuses que j'avais eues, soit au moment de la décantation, soit même au moment de la destruction du précipité par l'acide chlorhydrique. Mais, des nombres que j'ai obtenus, corrigés par l'extrapolation des corrections faites pour des concentrations allant jusqu'à 6 molécules, il semble résulter que ce rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ ne dépasse pas 4.

Influence du temps sur la valeur du rapport $\frac{NH^3}{Ag}$. — Dans certaines expériences, en solution concentrée, faites au début, je laissais l'oxyde d'argent en contact avec l'ammoniaque pendant 4 jours; dans des expériences comparatives faites plus tard, je m'aperçus que le rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ était plus petit après 4 jours qu'après 1 jour. Au contraire, dans les dissolutions étendues, le rapport ne changeait pas; ce fait n'est donc pas dû à ce que, après 24 heures, la solution n'est pas saturée, comme on aurait pu le penser. En analysant les solutions concentrées, on s'aperçoit que le nombre de molécules d'ammoniac n'est plus celui qu'on a mis, et que ce nombre diminue tous les jours, comme l'indique l'exemple suivant :

TABLEAU II.

Temps en jours	Molécules d'NH^3 mises au litre	Molécules d'NH^3 trouvées au litre	Molécules d'NH^3 disparues au litre	Atomes d'Ag au litre	Rapport $\frac{NH^3}{Ag}$
1	5,76	5,392	0,368	1,369	3,93
2	5,76	5,313	0,447	1,355	3,92
3	5,76	5,220	0,540	1,357	3,84
4	5,76	5,136	0,624	1,341	3,83

Essai d'explication. — Ces faits peuvent s'interpréter au moyen de l'hypothèse suivante :

Tant que la dissolution saturée contient moins de 1,7 molécules d'ammoniac au litre environ (solutions 1, 2, 3, 4, 5, 6), elle contient l'hydrate d'argent-ammonium $Ag.2NH^3.OH$, complètement ionisé, comme l'ont montré Whitney et Melcher, d'une part, et Euler, d'autre part.

Pour des concentrations supérieures, l'ionisation n'est plus totale

et les molécules non dissociées électrolytiquement réagissent lentement en donnant l'amidure d'argent (1) :

$$Ag,2NH^3,OH = AgNH^2 + NH^3 + H^2O$$

Cet amidure est peu soluble, car il y a peu d'ammoniaque, une partie précipite. Si la dissolution n'était pas en présence d'un excès d'oxyde d'argent, le rapport $\frac{NH^2}{Ag}$ augmenterait beaucoup, puisque la précipitation fait disparaître de la solution le même nombre de molécules d'ammoniac et d'atomes d'argent. Mais la réaction donne de l'ammoniac libre qui redissout de l'oxyde d'argent; les mêmes phénomènes continuent, de sorte qu'à chaque instant il y a en solution de l'hydrate d'argent-ammonium et de l'amidure avec un rapport supérieur à 3,31. D'ailleurs, au fur et à mesure de la précipitation de l'amidure, la concentration de la dissolution en ammoniac diminue; la quantité d'amidure dissous diminue aussi et le rapport diminue légèrement avec le temps.

En même temps, le dépôt s'enrichit en amidure, donc devient de plus en plus explosif. Les solutions ont été laissées en contact avec l'excès d'oxyde d'argent, dans un flacon bouché, pendant 15 jours. Tous les jours, on essayait l'instabilité du dépôt. Les dépôts 12, 13, 14, sont explosifs après 24 heures, les dépôts 10 et 11 après 2 jours, le dépôt 7 n'a explosé que le 15e jour, les dépôts 1, 2, 3, 4, 5, 6 n'ont donné aucune explosion, même sous le marteau, après 15 jours. La réaction qui donne l'amidure a une vitesse qui croît avec la quantité d'hydrate d'argent-ammonium non ionisé, donc avec la concentration en ammoniac.

Mais, inversement, la vitesse de la réaction qui donne l'amidure, dans une solution donnée, diminue avec le temps, puisque la teneur en NH^3 diminue avec la précipitation d'amidure et, si l'on attendait assez longtemps, les solutions concentrées finiraient par donner le rapport 3,31 ; à ce moment, la réaction s'arrêterait.

Cas où l'on ajoute un excès d'ammoniac. — Si, au lieu d'être en présence d'un excès d'oxyde d'argent, on met un excès d'ammoniaque, l'amidure se forme de la même façon, mais il reste dissous dans l'excès d'ammoniaque. Puis, peu à peu, la solution laisse déposer de l'argent et dégage de l'azote pur, exempt d'hydrogène; l'amidure a donné du nitrure :

$$3AgNH^2 = Ag^3N + 2NH^3$$

qui s'est décomposé en Ag et azote (2).

Or, quelle que soit la concentration de la solution, on s'aperçoit

(1) La preuve de l'existence de cet amidure, et son analyse, seront donnés dans une prochaine communication.

(2) On trouvera dans le *Journal de chimie physique*, n° 2 de 1924, les renseignements très détaillés sur la vitesse de cette décomposition, sur l'influence des catalyseurs, sur le rôle de l'ammoniac et sur l'existence d'une limite de décomposition.

toujours, qu'à un moment donné, la décomposition n'a plus lieu; à ce moment, le liquide contient, à 20°, environ 0,3 atome d'argent en solution, ce nombre étant d'ailleurs variable avec la température et la concentration en ammoniac.

C'est, il me semble, un exemple assez rare d'une réaction qui s'arrête sans être limitée par la réaction inverse. En effet, quelles que soient les réactions intermédiaires, la réaction globale peut s'écrire :

$$3Ag^2O + 2NH^3 = 6Ag + 2N + 3H^2O$$

qui n'est évidemment pas réversible, même si les réactions intermédiaires le sont; en effet, la dernière réaction :

$$Ag^3N = 3Ag + N$$

n'étant pas réversible, empêche les autres d'atteindre leur limite.

Ces faits s'expliquent avec l'hypothèse faite plus haut. La première réaction :

$$Ag,2NH^3,OH = AgNH^2 + NH^3 + H^2O$$

s'arrête quand il ne reste plus que des ions en solution. Les autres :

$$3AgNH^2 = Ag^3N + 2NH^3$$

$$Ag^3N = 3Ag + N$$

se font totalement; s'il existe de l'argent catalyseur au contact de la solution, c'est la première qui est la plus lente, elle règle la vitesse, et l'expérience prouve, en effet, que l'on a une réaction *trimoléculaire;* au contraire, en l'absence de catalyseur, c'est la deuxième qui règle la vitesse et la réaction est une *autocatalyse.*

Quand au fait que la limite à 20°, quand il y a 7 ou 8 molécules d'ammoniac au litre est d'environ 0,3 atomes d'argent au lieu de 0,5 quand il y a 1,7 molécules d'ammoniac, il s'explique par l'augmentation dans la solution des ions OH venant de l'ammoniac; ces ions OH diminuent l'ionisation de l'hydrate d'argent-ammonium, et permettent à un plus grand nombre de molécules de se transformer en amidure.

Solubilité dans la méthylamine. — Cette étude n'a été amorcée, à ma connaissance, que par Euler (1) qui a mesuré la solubilité de l'oxyde d'argent, dans deux solutions de méthylamine, de concentration 0,5 et 1 molécule. J'ai repris ces mesures. La méthylamine obtenue par le procédé Brochet et Cambier (2) a été purifiée de la façon suivante due à M. Sommelet. La dissolution a été secouée longuement avec de l'aldéhyde benzoïque en léger excès; l'imine obtenue, mélangée à l'excès d'aldéhyde, est décantée et distillée à

(1) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 1854.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. **13**, p. 534.

la pression atmosphérique (Eb. = 175-178°), puis traitée par l'acide chlorhydrique qui régénère le chlorhydrate; l'aldéhyde benzoïque remis en liberté ressert pour un autre traitement. Ce procédé élimine l'ammoniac, la diméthylamine et la triméthylènetriamine.

Pour l'étude de la solubilité, j'ai pris des solutions de méthylamine de concentration un peu supérieure à celles que je désirais et j'y ai ajouté de l'oxyde d'argent non séché. On agite de temps en temps les fioles bouchées et on décante après 24 heures. L'argent est analysé à l'état de chlorure et la méthylamine à l'état de chlorhydrate, séché d'abord au bain-marie, puis à poids constant au dessiccateur. Les nombres sont la moyenne de deux analyses.

On obtient ainsi le tableau III.

TABLEAU III.

Numéro des solutions	Molécules de CH^3NH^2 au litre	Atomes d'Ag au litre	Nombre total de molécules	Nombre de molécules trouvées volumétr.	Rapport $\frac{CH^3NH^2}{Ag}$
23	0,440	0,104	0,544	0,532	4,230
24	1,412	0,340	1,752	1,728	4,153
25	2,095	0,504	2,599	2,626	4,156
26	3,279	0,731	4,010	3,972	4,485
27	3,556	0,759	4,315	4,262	4,685
28	5,716	0,954	6,670	6,126	5,991
29	8,230	0,885	9,115	8,863	9,299
30	9,333	0,658	9,991	9,970	14,18

L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes :

1° Le rapport $\frac{CH^3NH^2}{Ag}$, constant pour les solutions contenant moins de deux molécules de méthylamine au litre, croît ensuite très rapidement, beaucoup plus rapidement que dans le cas de l'ammoniac;

2° Pour des teneurs croissantes de méthylamine, la teneur en argent croît d'abord, passe par un maximum, puis diminue assez rapidement. On peut trouver ce maximum graphiquement. Il correspond à 0,96 atome d'argent pour une teneur en méthylamine d'environ 6,25 molécules au litre. La courbe semble montrer que la méthylamine anhydre ne doit pas dissoudre d'oxyde d'argent. Je ne l'ai pas vérifié. Mais la triméthylamine anhydre ne le dissout pas du tout;

3° Si l'on fait la somme des molécules de méthylamine et d'atomes d'argent trouvés directement et qu'on les compare au nombre de molécules d'acide chlorhydrique nécessaire pour la neutralisation en présence d'hélianthine, on trouve (sauf pour la solution 25, où il doit y avoir une erreur) que ce dernier nombre est systématiquement

trop faible. Il est probable que ce fait est dû à l'oxydation de la méthylamine en acide formique. Corrélativement, les solutions concentrées de méthylamiue, laissées plusieurs semaines avec un excès d'oxyde d'argent, forment sur le verre un miroir d'argent.

(Laboratoire de chimie de l'Institut catholique de Paris.)

Nº 34. — Recherches sur les produits de polymérisation de l'acide cyanhydrique; par M. Ch. BEDEL.

(25.1.1924.)

L'acide cyanhydrique anhydre est à la température ordinaire liquide et incolore. Ses propriétés chimiques sont, en général, celles des nitriles dont il représente le premier terme de la série et celles des acides.

Sous certaines influences, il se polymérise et se convertit en produits noirs solides. L'étude de cette transformatiou a été faite par de nombreux chimistes qui ont cherché à caractériser les produits formés. Cette détermination constitue un problème difficile en raison de la quantité restreinte d'acide cyanhydrique qui est généralement préparée dans les laboratoires. On conçoit, dès lors, pourquoi les auteurs n'ont pu faire de déterminations assez nombreuses ou assez précises pour résoudre complètement la question. Ceci explique aussi pourquoi les opinions émises présentent des divergences.

M. le Professeur Lebeau a bien voulu mettre à notre disposition une quantité importante d'acide cyanhydrique polymérisé. La matière première, dont nous nous sommes servi, provenait de la transformation spontanée d'une grande quantité d'acide cyanhydrique préparé industriellement. Elle avait été répartie en trois grands bocaux de 5 litres chacun, exactement remplis et paraffinés. Nous avons entrepris uos recherches environ deux ans après sa formation.

Les auteurs sont unanimes pour décrire les produits de polymérisation comme étant constitués par une substance noire dans laquelle on remarque des points brillants, mais les résultats de leurs analyses sont notablement différents.

En analysant la substance totale de polymérisation sans traitement préalable, Boulay (1) a été conduit à admettre la formule $C^5N^4H^2$ et Polacci (2) HCN, Salomone (3) indiqua également la composition HCN pour un résidu obtenu après épuisement de l'azulmine brute par l'eau, l'alcool puis l'éther. Un acide récent lavé à l'eau répond, selon Johnston (4) à la formule $C^{[illegible]}N^4H^{[illegible]}O^2$. D'après Delbrück (5) cette même substance traitée par l'acide

(1) BOULAY, *Journ. de Ph. et de Ch.* (2), 1830, t. **16**, p. 180.
(2) Eg. POLACCI, *Boll. chim. Farm.*, 1907, t. **46**, p. 237.
(3) G. SALOMONE, *Gazz. chim. ital.* (1), 1912, t. **42**, p. 617.
(4) JOHNSTON, *Lieb. Ann.*, 1837, t. **22**, p. 280.
(5) DELBRÜCK, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1847, t. **41**, p. 161.

nitrique et précipitée par l'azotate d'argent a la composition $C^4N^4H^2O$. Armand Gautier (6) analysa la partie soluble dans la potasse concentrée d'une azulmine vieille de 10 ans après épuisement à l'alcool puis à la potasse étendue. La formule qu'il lui assigne est $C^3N^3H^3O$.

Lescœur et Rigaut (7) pensent que la substance noire est constituée simplement par un ou plusieurs polymères de l'acide cyanhydrique, puisque les circonstances de sa production en dehors de l'action de l'air par l'acide anhydre excluent la combinaison avec un élément quelconque.

Sous l'influence de l'eau cependant ou d'autres agents, ils admettent que des réactions secondaires peuvent se produire et venir compliquer le phénomène. C'est ainsi que l'action de l'humidité sur l'acide transformé leur a donné un corps de formule $(HCN)^3H^2O$ qu'ils préparent en traitant l'azulmine par l'alcool chaud. Ils le décrivent comme une poudre rousse amorphe peu soluble dans l'eau qu'elle colore en jaune clair.

L'azulmine, que nous nous sommes proposé d'étudier, se présentait sous l'aspect d'un produit noir de couleur de suie à reflets brunâtres. Elle dégageait une très forte odeur d'ammoniaque.

Dans sa masse, on remarquait des points plus brillants, qui paraissaient cristallisés.

Des analyses, que nous avons effectuées sur ce produit, soit brut, soit après dessiccation dans le vide ou par la chaleur à 100°, nous n'avons pu tirer qu'une seule conclusion : c'est qu'il s'agit vraisemblablement d'un mélange assez complexe de substances formées au cours de la polymérisation de l'acide cyanhydrique ou bien encore résultant d'une altération ultérieure. Cette remarque nous a incité à faire l'analyse immédiate.

Analyse immédiate. — Polacci (2) avait déjà essayé de séparer les différents polymères pouvant exister, par la chaleur. Il chauffait les produits à des températures croissantes jusqu'à 500°. Il n'obtint dans ces conditions que de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque.

Arm. Gautier (6) avait retiré, par la chaleur, l'alcool, la potasse à diverses concentrations, 5 portions. Il n'étudia tout spécialement qu'une seule de ces portions. Nous avons rapporté plus haut les résultats qu'il a obtenus.

Comme nous avons remarqué au cours des séparations indiquées par Arm. Gautier que les réactifs employés n'étaient pas tous sans action sur les produits de polymérisation, nous avons tenté une séparation uniquement basée sur l'emploi de dissolvants neutres.

A la suite de nombreux essais, nous avons fait choix comme dissolvants, de l'éther, du cyanure de méthyle et de l'eau.

Le procédé d'analyse immédiate a été le suivant :

Le produit total de polymérisation est épuisé par le cyanure de

(6) Arm. Gautier, *Ann. Chim. Phys.* (4), 1869, t. **19**, p. 156.
(7) Lescœur et Rigaut, *C. R.*, 1879, t. **89**, p. 310; *Bull. Soc. chim.* (2), 1880, t. **34**, p. 473.

méthyle à chaud. On obtient de la sorte une solution très colorée en brun rouge, qui est fluorescente.

La substance soluble dans le cyanure de méthyle est partiellement soluble dans l'éther : le produit, dissous dans ce liquide, est un corps bien cristallisé. La partie insoluble dans le cyanure de méthyle est épuisée ensuite par l'eau bouillante.

Il se forme une solution et il reste un résidu. De la sorte, nous avons donc isolé quatre fractions :

1° Soluble dans le cyanure de méthyle et dans l'éther, soit 2 0/0 de la masse totale;

2° Soluble dans le cyanure de méthyle et insoluble dans l'éther (9 0/0);

3° Insoluble dans le cyanure de méthyle et l'éther, mais soluble dans l'eau (28 0/0);

4° Insoluble dans le cyanure de méthyle, l'éther et l'eau (61 0/0).

Des quatre fractions, celle qui est soluble dans le cyanure de méthyle et dans l'éther renferme seule un produit cristallisé. Nous nous sommes attaché tout spécialement à son étude, que nous rapportons plus loin.

Les analyses que nous avons effectuées sur la fraction 2, soluble dans le cyanure de méthyle et insoluble dans l'éther, et sur la fraction 3 insoluble dans le cyanure de méthyle et l'éther, mais soluble dans l'eau, ne nous ont pas conduit à des formules simples.

La fraction 4, insoluble dans les dissolvants que nous avons utilisés, est constituée par une substance noire pulvérulente amorphe.

Sous l'influence de la chaleur, elle dégage de l'ammoniaque et du cyanogène.

Les acides la dissolvent; la liqueur ainsi obtenue est rouge brun. Il ne se forme pas d'acide cyanhydrique. L'eau ajoutée en excès à cette solution donne naissance à un précipité brun foncé.

Les alcalis concentrés ou dilués fournissent une solution brun noire très colorée. Ils dégagent à chaud de l'ammoniaque.

Cette fraction paraît constituée par un produit d'altération d'un polymère de l'acide cyanhydrique sous l'influence de l'oxygène de l'air ou de l'eau. Sa composition paraît voisine de $C^9H^9N^7O^3$. On peut, en effet, considérer cette dernière substance comme dérivant d'un corps de formule $(HCN)^9$ dans lequel 2 atomes d'azote trivalent ont été remplacés par 3 atomes d'oxygène bivalent.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 39.87; H 0/0, 4.17; N 0/0, 37.13. — Calculé pour $C^9H^9N^7O^3$: C 0/0, 41.06; H 0/0, 3.42; N 0/0, 37.26.

Étude du composé cristallisé isolé au moyen de l'éther. — Le composé cristallisé, extrait de la masse totale de polymérisation avait déjà été étudié par Lange (8), Wippermann (9), Lescœur et Rigaut (7).

Lange ainsi que Wippermann avaient provoqué la transformation de l'acide cyanhydrique au moyen de l'épichlorhydrine.

(8) Lange, *D. ch. G.*, 1873, t. 6, p. 99.
(9) Wippermann, *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 767.

Lescœur et Rigaut avaient fait agir le cyanure de potassium sur l'acide cyanhydrique.

Par l'action de l'éther bouillant sur le produit total de polymérisation, on obtient une solution, qui laisse déposer par évaporation, une substance bien cristallisée toujours plus ou moins colorée en brun. Lescœur et Rigaut ont analysé le produit ainsi obtenu.

Lange puis Wippermann ont tenté de purifier ce produit en opérant de la façon suivante :

Ils ont mis à profit la grande solubilité de ce corps dans l'eau bouillante : la solution décolorée par le noir animal était refroidie rapidement dans l'eau glacée. On n'obtient ainsi que de petites quantités de substances incolores. Si on cherche à préparer des quantités plus importantes, le produit se précipite toujours faiblement coloré en jaune. Nous avons suivi exactement les méthodes d'extraction ou de purification indiquées par Lescœur et Rigaut ou par Lange et par Wippermann.

Par l'extraction à l'éther, nous sommes parvenu à obtenir parfois des cristaux assez gros teintés de rose (10). La plupart du temps, les cristaux obtenus sont très colorés en brun.

La méthode de purification ne nous a jamais permis d'obtenir des produits incolores bien que nous ayons effectué plusieurs cristallisations successives.

Le tableau ci-dessous résume les résultats analytiques trouvés par les divers auteurs et par nous-même :

	Lange-Wippermann		Lescœur et Rigaut	Résultats extrêmes de nos analyses : Méthode				Théorie pour HCN
				Lange-Wippermann		Lescœur-Rigaut		
C	45.60	45.12	43.96	44.80	45.68	44.85	46.72	44.44
H	4.90	4.51	3.80	4.31	4.83	4.12	4.57	3.70
N	52.18	51.55	51.13	49.50	51.21			51.85
Total....	102.68	101.18	97.89	98.61	101.72			99.99

Salomone (11) avait extrait par l'éther d'une azulmine provenant d'une décomposition explosive de l'acide cyanhydrique un produit cristallisé en prismes incolores. Ce produit très soluble dans l'éther et la benzine, mais insoluble dans l'eau et l'alcool, semble être tout à fait différent de ceux analysés par les auteurs précédents. Salomone d'ailleurs lui assigne la formule brute $(HCNO)^n$. Nous n'avons pas constaté la présence de ce corps dans l'azulmine que nous avons étudié.

(10) Ces cristaux roses présentaient un seul point d'altération notable à l'endroit où ils étaient en contact avec le verre du ballon dans lequel se faisait l'épuisement.

(11) SALOMONE, *Gazz. chim. ital.* (1), 1912, t. 42, p. 617.

L'examen du tableau ci-dessus montre qu'aucun des résultats obtenus ne permet de conclure à une formule simple. La proportion des éléments s'écarte notablement de celle entrant dans la composition de l'acide cyanhydrique. Nous avons donc été conduit à examiner d'une façon plus minutieuse la purification du produit.

Purification et analyse du produit cristallisé. — La méthode, à laquelle nous nous sommes arrêté, est basée sur les remarques suivantes :

La précipitation du polymère par refroidissement de sa solution aqueuse, saturée à chaud et traitée par le noir animal donne, ainsi que nous l'avons noté plus haut, un produit toujours faiblement coloré. Au contraire, les eaux-mères de cette première cristallisation concentrées en présence de noir animal fournissent par refroidissement rapide dans l'eau glacée une substance tout à fait incolore. Il est utile d'isoler très rapidement cette substance des eaux-mères qui la baignent, et de la sécher aussitôt.

Si on n'observe pas cette précaution, elle ne tarde pas à s'altérer en jaunissant. Nous avons préparé aisément par cette méthode plus de 100 gr. de produit incolore.

Nous avons analysé cette substance. L'azote a été dosé par la méthode de Kjeldahl.

Prise d'essai	C trouvé	H trouvé	N trouvé	C 0/0	H 0/0	N 0/0	Total
I. { 0,2736	0,4480	0,0992		44.65	4.02		
0,2735			0,1411			51.60	
II. { 0,2209	0,3580	0,0910		44.23	4.57		
0,2689			0,1404			52.21	
III. { 0,2068	0,3380	0,0897		44.57	4.81		
0,2987			0,1556			52.12	
Moyenne				44.48	4.46	51.97	100.91
Théorie pour HCN.				44.44	3.70	51.85	99.99

Ces résultats se rapprochent beaucoup plus que les précédents de la formule de l'acide cyanhydrique. Les chiffres pour l'hydrogène restent un peu élevés, mais ceux concernant le carbone et l'azote sont suffisamment approchés pour permettre d'assigner à ce corps la formule de l'acide cyanhydrique.

Détermination du poids moléculaire. — La grandeur moléculaire de ce polymère n'avait pas été déterminée. Wippermann (9) avait conclu de sa décomposition par l'acide chlorhydrique ou la baryte, sur laquelle nous reviendrons plus loin, que sa formule devait être $(HCN)^3$. Aucune mesure directe de la grandeur moléculaire n'avait été entreprise.

Nous avons tout d'abord pensé utiliser la méthode cryoscopique pour cette détermination, mais les liquides cryoscopiques usuels,

tels que l'eau, la benzine, sont trop mauvais dissolvants de ce corps pour permettre d'employer cette méthode.

Nous avons dû recourir à l'ébullioscopie.

L'altération très rapide à chaud de la solution aqueuse du produit nous a fait rejeter *à priori* l'emploi de l'eau comme dissolvant.

Pour l'éther la solubilité est encore trop faible à l'ébullition.

Le cyanure de méthyle dissout très bien ce corps. Nous l'avons utilisé.

Les chiffres donnés pour la constante ébullioscopique de ce liquide ne sont pas concordants; Bruni et Sala (12) indiquent 1,73 et Walden (13) 1,3. Nous avons donc été amené à déterminer tout d'abord la constaute ébullioscopique du cyanure de méthyle, que nous avons préparé et purifié. Son point d'ébullition était de 79°.

Nous avons employé comme substances d'essai de poids moléculaires connus, l'urée et la naphtylamine α soigneusement purifiées. Les points de fusion étaient exactement ceux des substances pures (urée = 132°, naphtylamine α = 50).

	Quantités employées de		Différence des points d'ébullition	Constante trouvée
	solvant	substance		
Naphtylamine............	20	0,2532	0.12	1.22
	20	0,2912	0.16	1.41
	20.2	0,1784	0.09	1.44
	20	0,3540	0.17	1.30
Urée....................	20	0,1364	0.14	1.21

La moyenne de ces cinq déterminations est 1,31. Ce chiffre correspond à celui indiqué par Walden.

Nous nous sommes servi pour nos déterminations ébullioscopiques de l'appareil décrit par Beckmann (14). Les résultats que nous avons trouvés, pour le composé cristallisé que nous étudions, montrent qu'on ne peut, dans ce cas, employer le cyanure de méthyle comme dissolvant. Ce liquide, en effet, ne paraît pas sans action sur ce corps. Les résultats trouvés ne sont pas concordants : ils varient entre les chiffres théoriques correspondant à $(HCN)^2 = 54$ et $(HCN)^4 = 108$.

Devant l'insuffisance des résultats donnés par le cyanure de méthyle, nous avons été conduit à employer l'alcool méthylique, qui dissout aussi très facilement le polymère. Nous avons obtenu avec cette substance ébullioscopique des résultats aussi concor-

(12) Bruni et Sala, *Landolt tabellen*, 1912, p. 798.
(13) Walden, *Landolt tabellen*, 1912, p. 798.
(14) Beckmann, *Zeit. physik. Ch.*, 1896, t. **21**, p. 246.

dants qu'on peut en attendre de cette méthode. Nous avons déterminé que la constante ébullioscopique de l'alcool méthylique que nous employons, était égale à 8,4. C'est, d'ailleurs, le chiffre généralement admis pour ce liquide.

Le poids moléculaire de la substance que nous étudions nous a été fourni par les expériences suivantes :

Prise d'essai	Quantité de solvant employée	Différence de points d'ébullition	Poids moléculaires trouvés
0,2390............	20	0.100	101.4
0,1954............	20	0.070	118.4
0,2521............	20	0.105	101.8

La moyenne de ces déterminations est 106,8 et la théorie pour $(HCN)^4$ indique 108. On voit donc que la substance correspond à un tétramère de l'acide cyanhydrique.

Caractères physiques et propriétés du composé $(HCN)^4$. — Ce corps se présente en cristaux prismatiques incolores. Obtenus par refroidissement de la solution aqueuse, les cristaux sont petits affectant la forme de tables parallélipipédiques quelquefois maclés en forme de fer de lance.

La solution alcoolique laisse déposer de plus gros cristaux ; la solution éthérée fournit également des cristaux de belles dimensions mais le produit, obtenu par ces deux dissolvants, est toujours un peu jaune.

Dissolvant employé	Température	Poids du corps dissous dans 100 cc.	Quantité de liquide qui dissout une partie du corps
Acétone..................	15°	18,12	5,5
Cyanure de méthyle.......	15	8,25	12
Alcool méthylique.........	15	6,10	16
Alcool éthylique	15	2,70	37
Ether.....................	15	0,90	111
Eau.......................	15	0,30	333
	100	15,90	6
Tétrachlorure de carbone..	15	0,12	833
Acide acétique............	15	0,09	1111
Ether de pétrole...........	15	0,03	3333
Sulfure de carbone	15	0,02	5000
Chloroforme	15	0,016	6250
Benzine..................	15	0,004	25000

Il fond à 179°. Pour déterminer ce point de fusion il est nécessaire d'opérer rapidement au bloc Maquenne; lorsqu'on élève lentement la température la décomposition commence à 150°.

Parmi les dissolvants que nous avons étudiés, l'acétone et le cyanure de méthyle sont les meilleurs. D'ailleurs nous résumons dans le tableau ci-dessus les quelques données que nous avons à ce sujet.

La solution aqueuse est neutre aux réactifs colorés. Elle s'altère en quelques heures: un précipité floconneux brun apparaît.

En solution dans l'alcool éthylique, le polymère est inactif sur la lumière polarisée, ce qui est en accord avec sa formule de constitution, qui ne renferme pas de carbone asymétrique.

Il ne s'altère pas à la lumière, pourvu qu'il soit bien sec: au contraire, s'il est encore humide, il se forme une substance noire.

Action de la chaleur. — Wippermann (9) indique que la substance cristallisée isolée au moyen de l'éther commence à noircir vers 140°. A 180° elle fond en un liquide huileux qui se solidifie par refroidissement. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle produit une petite explosion avec dégagement d'acide cyanhydrique. Le résidu est brillant et noir: il paraît identique à la substance formée dans la décomposition de l'acide cyanhydrique.

Nous avons chauffé en tube scellé dans le vide 1 gr. du produit. Voici les phénomènes qu'on observe:

A 100° la substance ne change pas notablement d'aspect même chauffée pendant 36 heures. Elle devient seulement un peu jaune gris.

Maintenue à 150° pendant 30 heures, elle présente après ce temps une couleur nettement grise en même temps qu'apparaît dans la partie froide du tube un sublimé bien cristallisé très peu abondant. Ce sublimé paraît constitué par le polymère lui-même. Il possède le même aspect cristallisé et le même point de fusion.

A température plus élevée, il se produit une décomposition rapide. Il se forme un sublimé, qui est constitué alors par du cyanure d'ammonium.

Si ce composé est chauffé à l'air, les phénomènes observés sont les mêmes.

A 100° la perte de poids après 6 heures n'est que de 0gr,08 0/0 et le produit est devenu seulement légèrement gris.

A 180° il noircit et dégage des vapeurs ammoniacales et cyanhydriques. Cette réaction a lieu avec projection de substance: elle est exothermique. Le produit perd dans cette décomposition 24,26 0/0 de son poids: le résidu obtenu est noir et paraît s'altérer rapidement à l'air. En effet, placé pendant 1 heure dans une étuve chauffée à 100°, il a absorbé 0gr,87 0/0 de son poids (15). Par ses caractères extérieurs, il rappelle le produit insoluble isolé de la masse totale de polymérisation. Sa formule, qui correspondrait à $C^{6}H^{4}N^{4}O^{3}$, peut être considérée comme résultant de $(HCN)^{n}$;

(15) Millon a indiqué d'ailleurs que l'acide cyanhydrique absorbe au cours de sa polymérisation l'oxygène contenu dans l'atmosphère du récipient qui le renferme.

dans ce polymère, 2 atomes d'azote trivalent auraient été remplacés par 3 atomes d'oxygène divalent et il y aurait eu concurremment départ de 3 molécules d'ammoniaque.

Pour étudier de plus près cette décomposition, nous l'avons effectuée dans un courant d'hydrogène pur et sec en chauffant pendant 1/2 heure à 175-180° la substance contenue dans un petit ballon. Il se dégage 12,70 0/0 d'acide cyanhydrique et environ 4,6 0/0 d'ammoniaque. Au total, il se dégage 23,7 0/0 de matières volatiles.

La substance non volatile restant est de couleur noire pulvérulente, d'aspect rappelant celle obtenue dans la décomposition à l'air. Le dosage des éléments dans cette substance nous a conduit à la formule d'un corps $(HCN)^8$ ayant perdu une molécule d'ammoniaque. En réalité, le produit non volatil doit répondre à la formule $(HCN)^n$, mais à la température de formation il se décompose en dégageant de l'ammoniaque, qui est entraîné par le courant d'hydrogène.

Cette hypothèse se vérifie de la façon suivante : lorsque la décomposition s'effectue en tube scellé dans le vide, la substance noire obtenue, bien que dégageant encore une odeur ammoniacale, donne à l'analyse des proportions de carbone et d'hydrogène voisines de celles contenues dans l'acide cyanhydrique.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 43.84 ; H 0/0, 3.69. — Calculé pour HCN : C 0/0, 44.44 ; H 0/0, 3.70.

Action des acides et des bases. — Seuls Lange et Wippermann ont étudié les réactions du polymère de l'acide cyanhydrique. Lange (8) a indiqué que le produit traité par la baryte donne naissance à de l'ammoniaque, du carbonate de baryte et du glycocolle.

Wippermann (9) a repris ce problème au point de vue quantitatif. De plus, il a trouvé que non seulement la baryte mais encore l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique sont susceptibles de donner naissance aux mêmes produits de décomposition. Comme Lange, il envisage la formule $(HCN)^3$ correspondant à :

$$C\equiv N-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NH^2}{\overset{|}{C}}}}-N\equiv C \quad \text{ou à} \quad N\equiv C-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{\displaystyle NH^2}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv N$$

Il préfère la deuxième formule parce qu'elle permet de considérer le polymère comme étant le nitrile de l'acide amidomalonique. Ce corps par l'action de la baryte doit donner l'acide amidomalonique, mais Baeyer (16) a montré que par la chaleur la solution aqueuse d'acide amidomalonique se décompose en glycocolle et anhydride carbonique. Or, ce sont les produits que Wippermann décela dans la réaction

Action des acides dilués. — Nous avons examiné l'action des acides dilués sur le polymère de l'acide cyanhydrique. Dès la tem-

(16) Baeyer, *Ann. Chem.*, p. 131-297.

pérature ordinaire, il se dégage de l'acide cyanhydrique. Un papier imprégné de réactif picrosodé de M. Guignard placé dans l'atmosphère d'un ballon contenant un mélange du polymère et d'acide sulfurique dilué ne tarde pas en effet à rougir. Sans addition d'acide la réaction est négative.

Nous avons étudié quantitativement l'action des acides étendus.

La prise d'essai d'environ 0gr,25 dissoute dans 500 cc. d'eau, est soumise à la distillation en présence d'un acide dilué.

L'acide cyanhydrique dégagé est reçu dans une solution de soude diluée. Il est précipité par l'azotate d'argent et dosé pondéralement après calcination du précipité.

Nous avons examiné ainsi l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

	I	II	Théorie pour $(HCN)^4$
SO^4H^2	25.77	25.56	
HCl	24.59		
Moyenne	25.30		25.00

Ces résultats montrent que les acides dilués mettent en liberté une molécule d'acide cyanhydrique par molécule de polymère.

Action des bases. — Les bases donnent naissance à de l'ammoniaque par hydratation des groupements nitriles. La quantité d'ammoniaque dégagée dans la réaction correspond à celle provenant de l'hydratation de trois groupements cyanés.

Nous nous sommes servi du même appareil que pour l'étude de l'action des acides dilués. Les prises d'essai du même ordre (0gr,25 environ) sont dissoutes dans l'eau et traitées par un excès de soude diluée ou de baryte. L'ammoniaque produit est recueilli dans une solution d'acide normal. Un titrage acidimétrique en présence d'hélianthine permet de déterminer cette quantité d'ammoniaque. La formation de l'ammoniaque est lente : aussi faut-il distiller longtemps pour que la réaction soit complète.

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants, exprimés en NH^3.

	I	II	Théorie pour $(HCN)^4$
$Ba(OH)^2$	47.75	47.83	
NaOH	46.19	45.66	
Moyenne	46.83		47.22

Nous avons étudié tout spécialement l'action de la baryte. Nous avons suivi pour cela la méthode décrite par Lange et par Wippermann. Elle consiste à chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures une solution de polymère dans l'eau de baryte, puis à isoler et à identifier les produits formés.

Nous avons opéré sur des prises d'essai variant de quelques décigrammes pour doser l'ammoniaque jusqu'à 10 grammes pour isoler les substances solides, qui prennent naissance.

La solution du polymère dans l'eau de baryte à chaud se colore tout d'abord en jaune puis en rouge, mais reste limpide. Un peu avant d'atteindre l'ébullition il se forme un précipité et l'ammoniaque commence à se dégager. La liqueur surnageant le précipité est jaune citron. Nous avons maintenu l'ébullition pendant 20 h.; un réfrigérant à reflux empêchait l'évaporation du liquide.

Le précipité recueilli après filtration est de couleur jaune rouille. Son poids est double de celui du polymère mis en réaction.

Sa solution chlorhydrique aqueuse, traitée par l'éther, abandonne à celui-ci une substance cristallisée que nous avons identifiée à l'acide oxalique à $2H^2O$.

Le précipité contient aussi un peu de carbonate de baryte.

Les analyses que nous avons effectuées nous ont permis d'établir ainsi sa composition :

$(COO)^2Ba.H^2O$	89.18
CO^3Ba	9.58
H^2O (perte à 100°)	1.18
	99.94

Après filtration de la substance insoluble, nous avons éliminé l'excès de baryte, ainsi que l'ont indiqué Lange puis Wippermann, au moyen d'un courant de gaz carbonique, qui sépare du carbonate de baryte. La liqueur filtrée a été évaporée, le résidu dissous dans une faible quantité d'eau, puis précipité par l'acétone en grand excès. On a obtenu ainsi une substance cristallisée blanche, qui contient encore un peu de baryum décelable seulement par l'acide sulfurique. Cette substance présente les caractères du glycocolle. Elle fournit un sel de cuivre bleu soluble dans l'eau, qui répond aux caractères du glycocollate de cuivre. A l'analyse, elle correspond à un mélange de glycocolle et de glycocollate de baryum

Constitution du polymère. — Wippermann (9) pensait, ainsi que nous l'avons indiqué, que le polymère correspondait à l'aminopropane dinitrile. Cette formule de constitution est en désaccord avec le poids moléculaire de ce corps. De plus, elle ne rend pas compte de l'ensemble de ses réactions sur les acides et sur les bases.

Il semblerait plutôt que ce polymère correspondrait au cyanhydrate de l'aminopropane dinitrile. La réaction de la baryte pourrait s'exprimer ainsi :

$$2(HCN)^4 + 4Ba(OH)^2 + 6H^2O = 6NH^3 + 2CO^3Ba + (C^2H^4NO^2)^2Ba + (HCO^2)^2Ba$$

Une réaction secondaire interviendrait entre le carbonate de baryte et le formiate pour donner naissance à de l'oxalate de baryum d'après la réaction :

$$2CO^3Ba + (HCO^2)^2Ba = 2(C^2O^4)^2Ba + Ba(OH)^2$$

Ce mode de production des oxalates, dans d'autres conditions il est vrai, est bien connu. Il forme la base de la préparation des oxalates alcalins par le procédé Goldschmidt (17) et par le procédé Feldkamp (18). Nous avons constaté d'ailleurs qu'une solution d'acide formique maintenue pendant plusieurs heures à l'ébullition en présence de carbonate de baryte donne naissance à un peu d'oxalate.

Réactions d'identité. — Le polymère ne précipite pas à froid immédiatement par l'azotate d'argent en solution neutre. En présence d'acide, la liqueur se trouble lentement à froid : un précipité de cyanure d'argent apparaît rapidement à chaud.

L'addition à froid d'une solution de sulfate de cuivre à celle du polymère développe une coloration violette fugace. Celle-ci se transforme en coloration jaune, puis un précipité brun prend naissance. L'acétate de cuivre en solution alcoolique donne immédiatement un précipité rouge brun semblable à celui fourni par le sulfate de cuivre dont la composition répond à $C^4H^3N^4Cu$.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 20.49; H 0/0, 1.25; N 0/0, 23.64; Cu 0/0 53.98. — Calculé pour $C^4H^3N^4Cu$: C 0/0, 20.50; H 0/0, 1.28; N 0/0, 23.91; Cu 0/0, 54.30.

Cette substance noircit sous l'influence de la chaleur. Il se dégage en même temps une odeur rappelant les carbylamines. Elle est soluble dans l'acide sulfurique dilué ou dans l'acide chlorhydrique en solution jaune. Il se dégage de l'acide cyanhydrique.

La soude à froid ne dissout pas ce corps. A chaud, elle met de l'ammoniaque en liberté. L'ammoniaque lui-même le dissout en une liqueur vert-bleue.

Si l'action de l'acétate de cuivre a lieu sur $(HCN)^4$ cristallisé, on obtient d'abord une coloration violette fugace.

Par la potasse alcoolique et le chloroforme sur le polymère on développe à chaud l'odeur de carbylamine.

Le réactif iodoioduré ne donne lieu à aucune réaction à froid; à chaud, il se dégage de l'acide cyanhydrique en même temps que la liqueur est décolorée.

L'iodobismuthate de potasse donne à froid en solution aqueuse un précipité brun très abondant.

L'iodomercurate et le bichlorure de mercure ne produisent aucune précipitation.

En résumé, le produit de polymérisation de l'acide cyanhydrique, que nous nous sommes proposé d'étudier, apparaît comme un mélange complexe, d'où nous n'avons pu extraire qu'un seul corps défini cristallisé. L'étude de ce composé nous a conduit à admettre que sa formule correspond à celle du cyanhydrate de l'aminopropane dinitrile.

(17) ROBINE et LENGLEN, *Rev. générale chim. pure et appliquée*, 1905, t. 8, p. 217.
(18) FELDKAMP, *Rev. chim. Indust.*, 1906, t. 17, p. 107.

Il se dépolymérise aisément sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à une substance noire amorphe dont la composition doit répondre à $(HCN)^n$.

(Laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 35. — L'antioxydation et la solidité à la lumière des matières colorantes fixées sur fibre; par M. P. SISLEY.

(22.1.1924.)

Dans les numéros d'août de la *Revue des Matières colorantes* et dans celui de novembre 1923 du *Bulletin de la Société chimique de France*, M. Alfred Gillet publie une réponse à la note que j'ai publiée sur ce sujet dans le numéro d'août du *Bulletin*.

Quoique j'ai déjà répondu à cette note dans la *Revue des matières colorantes* et malgré mon vif désir de ne pas éterniser une polémique stérile sur une question de priorité scientifique, je tiens cependant à exposer qu'en décrivant des expériences faites par moi sur soie avec l'hydroquinone et son dérivé sulfonique mais non publiées, expériences suscitées par l'application d'un brevet qui avait pour but de protéger la fibre contre l'action altérante de l'oxygène de l'air et de paralyser l'action éminemment nocive des chlorures, mais non de protéger les colorants eux-mêmes, je n'entendais pas opposer une antériorité aux expériences de M. Gillet et de ses collaborateurs, mais au contraire publier des expériences inédites déjà anciennes qui confirment absolument celles qu'ils ont faites sur laine et sur coton.

En disant que le principe de leurs expériences ne me paraît pas absolument nouveau, je faisais allusion aux expériences que j'ai décrites dans la conférence que j'ai faite en 1922 à l'Association des Chimistes de l'Industrie textile et particulièrement aux expériences faites avec le sulfate d'hydroxylamine et la thiocarbamide, substances qui, je l'ai démontré, sont des agents d'antioxydation remarquables, non seulement pour la fibre, mais aussi dans certains cas pour les colorants eux-mêmes.

Dans ses articles, M. Gillet semble supposer que MM. Moureu et Dufraisse ont été les premiers à découvrir que certaines substances et spécialement les polyphénols possèdent la propriété d'empêcher pratiquement l'oxydation par l'oxygène de l'air d'autres substances oxydables, corps qui ont été appelés par eux antioxygènes et il ajoute que tout autre a été le point de vue de M. Sisley qui pensait comme tous les chimistes avant MM. Moureu et Dufraisse à empêcher l'oxydation en fixant tout l'oxygène disponible en contact de la matière oxydable par sa combinaison avec un réducteur plus puissant qui le prit à son compte, et il ajoute : c'est un effet antioxygène que Sisley a utilisé sans en saisir toute la portée en protégeant par l'hydroquinone les sels stanniques fixés sur soie.

C'est contre cette interprétation que je tiens à m'élever.

Dès 1911, j'ai en effet publié dans la *Revue des matières colorantes* (1) une étude où je précise quel est à mon avis le mécanisme de la protection de la soie chargée par le sulfate d'hydroxylamine d'une part et de l'autre de la thiocarbamide que j'attribue à une action anticatalytique et antioxydante. L'hydroxylamine empêchant la réduction sous l'action de la lumière de l'hydrate stannique agissant comme catalyseur oxydant et la thiocarbamide et les sulfocyanates engageant le fer et le cuivre qui sont les catalyseurs d'oxydation de la fibre à l'abri de la lumière dans des combinaisons stables et inactives; ce qui explique l'efficacité de ces substances à des doses extrêmement faibles. Si j'avais eu la conception que me prête M. Gillet, je n'aurais jamais osé appliquer sur une fibre aussi chère que la soie une substance qui aurait été fatalement destinée à perdre rapidement toute efficacité par sa combustion, la thiocarbamide est au contraire une substance inaltérable à l'air.

Je possède des tissus chargés âgés de plus de quinze ans, traités avec des doses de 0,1 à 0,2 0/0 de thiocarbamide qui, conservés en placard, ont gardé presque toute leur résistance, alors que les contre-types non traités sont tellement altérés qu'ils peuvent être pulvérisés lorsqu'on les froisse entre les doigts.

Lors de la communication de MM. Moureu et Dufraisse (2), M. Job, rappelant les remarquables expériences de Lumière et Seyewetz (3) sur l'antioxydation du sulfite de soude et celles antérieures de Bigelow (4) et de Titoff, rappelle que ce dernier donne une explication du phénomène en tout conforme à celle que j'avais décrite : Titoff met en évidence les catalyseurs positifs de l'oxydation du sulfite de soude et en particulier le cuivre, et il arrive à cette conclusion que le rôle du catalyseur négatif est simplement de paralyser, par la formation d'un complexe, l'actiou du catalyseur positif.

M. Matignon adopte le même point de vue : selon lui les antioxygènes seraient des poisons des catalyseurs oxydants.

Quoi qu'il en soit de ces diverses hypothèses, il est certain que MM. Moureu et Dufraisse ignoraient ces travaux lorsqu'ils ont publié les résultats de leurs remarquables expériences sur l'acroléine, et il n'est point dans ma pensée de chercher à diminuer la valeur de leurs découvertes. En généralisant les applications des substances susceptibles d'empêcher l'autoxydation des corps altérables à l'air, ils ont eu le grand mérite d'attirer à nouveau sur ce phénomène l'attention des chimistes. Ils ont appelé *antioxygènes* les corps que MM. Lumière et Seyewetz et moi-même avions appelé des *antioxydants*, trouvant ce terme trop général. Ils ont en outre accompagné leurs expériences de considérations d'ordre biologique d'un grand intérêt et susceptible d'éclairer quelques-uns des problèmes de la physiologie et de la médecine.

(1) *Rev. gén. Mat. Col.*, 1911, t. 15, p. 337.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 227-228.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 444-445.
(4) *Zeit. f. physik. Chem.*, 1898, p. 490-532.

MM. Gillet et Giot ont été guidés dans leurs expériences par leurs travaux, ce qui les a conduit à de très intéressantes constatations, dont je suis le premier à les féliciter.

Le phénomène d'altération des matières colorantes à la lumière est extrêmement complexe, et malgré la contribution fort intéressante apportée par M. Gillet à l'étude de cette question, il serait à mon avis prématuré d'établir une théorie unique de phénomènes dans lesquels interviennent de si nombreux facteurs.

N° 36. — Sur le dédoublement de l'acide malique racémique et la préparation de l'acide malique droit; par MM. E. DARMOIS et J. PERIN.

(24.1.1924.)

I

Dimolybdomalate d'Am dextrogyre. — L'acide malique naturel est lévogyre en solution aqueuse étendue (concentration 5) et dextrogyre en solution concentrée ($C > 40$) pour la lumière jaune du sodium. Son pouvoir rotatoire est en tout cas toujours faible et on ne peut songer à s'en servir directement pour caractériser le corps dans un mélange qui le renferme.

Gernez a montré que l'addition de molybdate ordinaire d'Am à une solution d'acide malique produisait des modifications considérables de la rotation. Le signe de celle ci est variable avec la quantité de molybdate ajoutée : pour des quantités importantes de molybdate, la rotation est dextrogyre et peut atteindre une valeur absolue 350 fois plus grande que celle que l'acide malique donnerait dans les mêmes conditions (1). Dans une série de recherches récentes (2), l'un de nous a montré que, de ces solutions très actives, on pouvait retirer un corps défini, très bien cristallisé, dont la composition répond à la formule $2MoO^3.2C^4H^4O^5Am^2 + 2Am.2H^2O$. Le pouvoir rotatoire de ce corps est très grand; à l'inverse de celui de l'acide malique, il est peu variable avec la concentration et la dispersion rotatoire est normale. Pour la radiation jaune du mercure, on a $[\alpha]_{578} = +220°$ pour toute concentration supérieure à 7 gr. (pour 100 cc.); le rapport $[\alpha]_{436} : [\alpha]_{578}$ des rotations pour les raies bleue et jaune du mercure est 2,28.

La préparation de ce corps peut se faire rapidement de la façon suivante. On dissout 353 gr. (2/7 mol.) de molybdate d'Am dans l'eau; on ajoute 2/7 mol. d'ammoniaque, puis une molécule d'acide malique (134 gr. d'acide sec). La combinaison est pratiquement complète; dans une première cristallisation, le corps peut être légèrement bleu (réduction de MoO^3), une deuxième cristallisation donne un corps incolore. Les cristaux peuvent atteindre un développement considérable. M. Duffour a bien voulu les déterminer.

(1) *C. R.*, 1889, t. **109**, p. 151.
(2) *Journ. de phys.* (février 1923).

Ils sont monocliniques, possèdent l'hémiédrie énantiomorphe (facette g^1 non répétée); on trouvera ailleurs *(loc. cit.)* leurs constantes cristallographiques. L'acide malique est ainsi engagé dans une combinaison isolable, bien définie, à pouvoir rotatoire considérable et constant, donc facile à caractériser. La dispersion rotatoire est égalemement une donnée très caractéristique.

II

Dimolybdomalate lévogyre. Étude de l'inversion de Walden. — Il nous a paru intéressant de vérifier que l'acide malique droit donne un composé symétrique. La préparation de l'acide malique droit est assez difficile. Parmi les quelques méthodes proposées, nous avons choisi celle basée sur l'inversion de Walden. On sait que celle-ci a précisément été découverte à propos de l'acide malique, pour lequel elle se présente dans les conditions suivantes. La chloruration de l'acide malique naturel par PCl^5 donne un acide chlorosuccinique actif, dextrogyre en solution étendue (1). La saponification de ce corps par Ag^2O ou NO^3Ag redonne l'acide malique; il est *droit* en solution étendue.

D'après Walden lui-même, Ag^2O ne donnerait pas l'acide optiquement pur, par contre NO^3Ag lui aurait donné l'acide droit exactement symétrique de l'acide naturel (2).

Nous avons préparé d'abord l'acide chlorosuccinique actif, en suivant le procédé de Walden; le rendement est de l'ordre de celui qu'il indique (40 gr. d'acide brut pour 100 gr. d'acide malique). Nous sommes revenus ensuite à l'acide malique en utilisant NO^3Ag. 25 gr. d'acide chloré sont dissous dans 200 gr. d'eau; on neutralise par CO^3K^2 dissous et on ajoute 40 gr. de NO^3Ag dissous. On chauffe la liqueur et le précipité pendant 6 heures au réfrigérant ascendant; le précipité fonce. On filtre, lave à l'eau chaude, neutralise les eaux par la soude et précipite à chaud par 80 gr. d'acétate de plomb. Le malate de plomb est lavé à l'eau chaude, mis en suspension dans l'eau et décomposé par H^2S. Après filtration, ébullition et évaporation de la solution, l'acide malique cristallise. On le sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique. Le rendement est de l'ordre de celui indiqué par Walden; nous avons obtenu en moyenne 7 gr. à 7gr,5 d'acide malique pour 25 gr. d'acide chlorosuccinique.

L'acide malique ainsi obtenu devrait, d'après Walden, être l'antipode exact de l'acide naturel. Nous avons effectué sur cet acide les déterminations suivantes : 1° Nous avons pris son pouvoir rotatoire dans l'eau pure. Pour $C = 18,62$, on trouve, à 17°, un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = + 0,83$. Pour l'acide malique naturel, on obtient dans les mêmes conditions — 1,50. Les rotations ne sont pas égales en valeur absolue, leur rapport est 0,55; 2° Nous avons combiné ensuite l'acide à la proportion théorique de molybdate d'Am et d'ammoniaque. La nouvelle solution est fortement lévogyre; elle possède

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 214.
(2) *Ibid.*, 1896, t. 29, p. 134.

la dispersion caractéristique 2,28 du dimolybdomalate d'Am, mais le pouvoir rotatoire du corps est considérablement réduit (110-115° au lieu de 220°). Ce pouvoir rotatoire n'est donc guère que la moitié de celui du corps optiquement pur. Il en résulte que *l'acide malique droit préparé selon Walden est racémisé à peu près dans la proportion de 1/2*, c'est-à-dire contient environ 3/4 d'acide droit et 1/4 d'acide gauche. On s'explique ainsi que Walden en préparant l'éther diméthylique de cet acide l'ait trouvé partiellement racémisé $[\alpha]_D = 5°$ au lieu de 8°,5).

Il semble que la méthode de Walden ne puisse servir à préparer l'acide droit pur. Nous allons voir qu'on peut cependant isoler le dimolybdomalate correspondant à l'acide droit. Si on évapore en effet la solution précédente, elle dépose des cristaux ; ce sont : 1° D'abord des cristaux lévogyres donnant $[\alpha]_{578} = -220°$, c'est-à-dire le corps gauche cherché pur. Dans une préparation portant sur 22gr,3 de dimolybdomalate, on a obtenu ainsi 10gr,2 de corps gauche ; 2° Dans certaines préparations, ce premier dépôt a été suivi d'un dépôt d'environ 2 gr. de corps droit pur ; la solution dépose la plupart du temps ensuite des cristaux qui, examinés individuellement, sont ou gauches ou droits. Bien que nous n'ayons pu obtenir l'acide malique droit pur, nous avions atteint le but que nous cherchions, le composé gauche étant préparé pur.

Ses cristaux sont exactement symétriques de ceux du corps droit, la facette g^1 apparaît non répétée, mais seulement en général après une deuxième cristallisation. M. Duffour a vérifié que l'eau produit sur les cristaux des figures de corrosion révélatrices de la symétrie et qui pourraient servir à la rigueur à reconnaître les cristaux ; il est plus pratique d'opérer comme nous le verrons plus loin.

III

Inexistence du dimolybdomalate d'Am racémique. Dédoublement de l'acide malique inactif. — Du moment que les cristaux droits et gauches se déposent à côté l'un de l'autre à la fin de la cristallisation précédente, on peut en déduire qu'à la température de l'expérience (16-20°), le dimolybdomalate d'Am racémique n'existe pas. Il doit alors être possible de séparer l'acide malique inactif en ses deux constituants en le combinant au molybdate d'Am. Nous avons préparé l'acide malique inactif à l'aide de l'acide monobromosuccinique. Nous avons essayé successivement CH^3CO^2Ag, NO^3Ag et AgOH fraîchement précipité. Les deux dernières méthodes sont les meilleures, leur rendement dépasse 50 0/0. Nous avons préféré finalement la méthode au NO^3Ag, plus simple et qui nous a donné un acide brut plus pur. Cette méthode est la transposition exacte de celle décrite plus haut pour l'acide chloré (1).

(1) M. Duboux a indiqué récemment (*Helv. Chim. Acta*, 1921, t. 4, p. 785), une méthode de préparation par AgOH qui donne un rendement de 65 0/0 ; nous n'avons eu connaissance de cette méthode que trop tard : elle semble préférable aux autres.

L'acide malique inactif obtenu a été combiné à la quantité théorique de molybdate d'Am et de NH^3. La solution est inactive au polarimètre; on la concentre et on la met à cristalliser. On recueille un à un les cristaux bien formés et on met à part les amas de cristaux. Pour les cristaux bien formés, comme nous l'avons dit ci-dessus, l'examen des facettes ne peut renseigner sur le signe; nous avons employé une méthode plus directe.

Une petite cuve à faces parallèles de 1 cc. environ est placée entre les nicols croisés et on y agite quelques secondes le cristal à examiner dans un peu d'eau; on voit immédiatement le signe de la rotation produite; on vide la cuve avec son cristal, on rince avec de l'eau et on recommence. On peut ainsi mettre à part les cristaux droits et gauches auxquels on fait subir une deuxième cristallisation. Pour les amas de cristaux (1/2 à 1 gr.), on détermine le pouvoir rotatoire; un amas se montre en général composé d'au moins 3/4 d'un antipode déterminé. En faisant subir à ces mélanges une nouvelle cristallisation, on obtient comme plus haut, l'un des antipodes pur. La méthode est donc assez rapide; on arrive à avoir ainsi en une opération très facilement 10 gr. de dimolybdomalate gauche. Nous avons essayé l'amorçage d'une solution par un cristal de signe déterminé; elle ne nous a pas donné jusqu'ici de meilleurs résultats que la cristallisation spontanée.

IV

Passage des dimolybdomalates aux acides maliques. Préparation de l'acide malique droit. — Notre but primitif était, comme nous l'avons dit ci-dessus, la préparation du dimolybdomalate lévogyre obtenu à partir de l'acide malique droit, dont nous croyions la préparation bien étudiée. On a vu qu'il n'en était rien, au moins pour le procédé de Walden. Il était dès lors intéressant de chercher à repasser du composé molybdique à l'acide malique droit. Nous avons essayé dans ce but diverses méthodes; celle qui nous a donné jusqu'ici les meilleurs résultats est la suivante : précipiter le molybdène par H^2S en présence d'un acide, puis l'acide malique à l'état de malate de plomb. On ne peut aciduler le composé molybdique par SO^4H^2 ou HCl qui donnent des sels de plomb insolubles. Nous avons pris NO^3H. Le dimolybdomalate d'Am dissous dans l'eau est additionné d'acide nitrique (10 à 12 0/0 du poids de la solution) et on y fait passer un courant de H^2S; la précipitation du molybdène est totale. Le sulfure de molybdène prenant facilement l'état colloïdal, on doit chauffer le liquide quelque temps avant de filtrer. La liqueur filtrée est portée à l'ébullition pour chasser H^2S, neutralisée par la potasse; on précipite ensuite l'acide malique par une solution de nitrate de plomb; on lave soigneusement le malate de plomb et on le décompose par H^2S. 10 gr. de dimolybdomalate d'Am nous ont donné $2^{gr},1$ d'acide malique, soit un rendement de 75 0/0. Il était essentiel de vérifier que l'acide ainsi obtenu n'avait pas été racémisé par la préparation. Il suffit d'en retransformer une partie en la combinaison molybdique; on retrouve exactement le

pouvoir rotatoire du produit obtenu avec l'acide malique naturel. Cette préparation ne nous semble pas toutefois satisfaisante sous sa forme actuelle, surtout à cause de l'emploi de NO^3H. Nous espérons y revenir prochainement, la préparation de l'acide malique droit présentant pour des raisons diverses un certain intérêt.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 37. — Action du phosgène sur les dérivés métalliques des carbures acétyléniques monosubstitués. Ier mémoire. Action du phosgène sur le tert.-butylacétylène sodé; par M. P. IVITZKY.

(23.1.1924.)

En 1899, Nef (1) a attiré l'attention sur les grandes aptitudes réactionnelles des dérivés métalliques des acétylènes monosubstitués, en particulier, sur celle du phénylacétylène sodé. C'est ainsi que dans l'action du chlorure de benzoyle sur ce corps, il a obtenu la cétone non saturée $C^6H^5C{\equiv}C\text{-}CO.C^6H^5$.

L'action du phénylacétylène sodé sur l'acétophénone et la benzophénone donne lieu à la formation d'alcools tertiaires du type $R'.R''.C(OH).C{\equiv}C.R'''$.

Je me suis proposé d'étudier l'action du phosgène sur les dérivés métalliques des carbures acétyléniques en vue de l'obtention de cétones d'un type nouveau : $R'.C{\equiv}C\text{-}CO.C{\equiv}C\text{-}R''$., espérant que la réaction se produirait d'après les équations :

(I) $R'\text{-}C{\equiv}C\text{-}Me + COCl^2 \rightarrow R'\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}Cl$

(II) $R''\text{-}C{\equiv}C\text{-}Me + R'\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}Cl \rightarrow R''\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}R'$

(III) $R'''\text{-}C{\equiv}C\text{-}Me + R''\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' \rightarrow$

$R''\text{-}C{\equiv}C\text{-}C(OMe)(C{\equiv}C\text{-}R''')C{\equiv}C\text{-}R' \rightarrow$

$R''\text{-}C{\equiv}C\text{-}C(OH)(C{\equiv}C\text{-}R''')C{\equiv}C\text{-}R'$

Tert.-Butylacétylène $(CH^3)^3C.C{\equiv}CH$. — On transforme la pinacoline en chlorure, en la laissant tomber goutte à goutte sur du pentachlorure de phosphore à 0°. Le rendement en chlorure est presque quantitatif. Un mélange de chlorure et de potasse caustique en poudre, humectée d'alcool, est chauffé au bain d'huile. Les vapeurs traversent d'abord un réfrigérant ascendant, ensuite une colonne à rectifier et sont condensées ensuite. Température du bain; environ 150° (vers la fin de la réaction, on l'élève à 200-230°). Le courant d'eau dans le réfrigérant est réglé de manière à ce que la température du produit qui distille ne dépasse pas sensiblement le point d'ébullition du carbure. Quatre essais faits sur un total de 348 grammes de chlorure cristallisé et 250 gr. de chlorure liquide,

(1) Nef, *Lieb. Ann.*, 1899, t. **308**, p. 264.

mélangés avec 1734 gr. de KOH et 82 gr. d'alcool, ont donné 276 gr. de produit distillé (durée de l'essai : environ 7 heures).

Après lavage à l'eau et fractionnement, j'ai obtenu 239 gr. de carbure, soit environ 65 0/0 de la théorie.

Le tert.-butylacétylène bout, après une série de rectifications, à 37°,8 sous 760 mm.

$$d_0^0 = 0,6895; \quad d_0^{20} = 0,6683; \quad n_\alpha^{20} = 1,37257$$

$$n_D^{20} = 1,37493; \quad n_\beta^{20} = 1,38020; \quad n_\gamma^{20} = 1,38485$$

Calculé : $MR_\alpha = 27,73$; $MR_D = 27,91$; $MR_\beta = 28,28$; $MR_\gamma = 28,55$

Trouvé : $MR_\alpha = 27,95$; $MR_D = 28,11$; $MR_\beta = 28,46$; $MR_\gamma = 28,77$

Le tert.-butylacétylène sodé $(CH^3)^3C.C{\equiv}CNa$ (1) est préparé par ébullition d'une solution éthérée du carbure avec du sodium finement divisé. Le rendement en dérivé sodé est de 80 0/0.

Chlorure de l'acide triméthyltétrolique $(CH^3)^3C.C{\equiv}C.COCl$. — On place dans un ballon contenant de l'éther anhydre et refroidi dans la glace 25 gr. de phosgène et on ajoute peu à peu et en agitant énergiquement 26 gr. de tert.-butylacétylène sodé. La réaction dans ces conditions est calme et la solution éthérée prend une coloration jaune orangée. On filtre le précipité et on distille l'éther et l'excès de phosgène. On obtient un liquide rouge cerise qu'on distille dans le vide; sous 20 mm. il passe jusqu'à 52° un liquide incolore. Le résidu ne distille pas si on élève la température du bain jusqu'à 160°; par refroidissement il se prend en une masse solide.

Le chlorure de l'acide triméthyltétrolique distille après deux rectifications à 46°,5 jusqu'à 47°,5 sous 16 mm. Il se présente sous forme d'un liquide incolore et mobile, ne fumant pas à l'air et possédant une odeur semblable à celle du phosgène.

$$d_0^0 = 0,9959; \quad d_0^{20} = 0,9745; \quad n_\alpha^{20} = 1,44433;$$

$$n_D^{20} = 1,44783 \quad n_\beta^{20} = 1,45592$$

Analyse. — Subst., 0gr,1060; AgCl, 0gr,1037; subst., 0gr,1656; AgCl, 0gr,1618. — Trouvé : Cl 0/0, 24,20 et 24,62. — Calculé pour C^7H^9OCl : C 0/0, 24,53.

Acide triméthyltétrolique $(CH^3)^3C.C{\equiv}C{-}COOH$. — On chauffe à reflux au bain-marie 2gr,19 de chlorure d'acide avec une solution de 0g,52 de NaOH dans 6 cc. d'eau. La réaction se produit énergiquement, et l'acide cristallise par refroidissement. On le filtre, on le dissout dans l'éther, on sèche sur $CaCl^2$, on chasse l'éther et on distille l'acide dans le vide. Eb. = 106-107° sous 10 mm.; P.F. : 48-49°.

Moureu et Delange (2) indiquent Eb. = 110° sous 10 mm.; P. F. 47-48°.

(1) Fawovski et Alexeieff, *J. Soc. Ch. Russe*, 1920, t. 50, p. 568.

(2) Moureu, Delange, *C. R.*, 1903, t. 136, p. 553; *Bull. Soc. Chim.* (3), 1903, t. 29, p. 654.

Di-(ter.-butyl-acétylényle-)cétone $[(CH^3)^3C-C\equiv C-]^2CO$. — Le résidu de distillation du chlorure de l'acide triméthyltétrolique est épuisé par de l'hexane bouillant. Par refroidissement, il se dépose des gros cristaux fortement colorés. Par plusieurs recristallisations dans l'hexane, on arrive à obtenir la cétone en cristaux incolores et fusibles à 66°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,1768; CO^2, 0gr,5327; H^2O, 0gr,1517. — Trouvé : C 0/0, 82,07; H 0/0, 9,60. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C 0/0, 82,05; H 0/0, 9,54.

Cryoscopie dans le benzène. — Subst., 0gr,1544 et 0gr,4544; dissolvant, 23gr,32; dépression, 0°,181 et 0°,527. — Trouvé : P. M. = 183 et 185. — Calculé P. M. = 190.

La cétone est facilement soluble dans l'éther, moins soluble dans l'hexane et dans l'acide acétique (la solution acétique de la cétone ne se colore pas par ébullition).

A côté de la cétone, j'ai isolé 0gr,25 d'un corps cristallisé jaune orangé contenant du chlore, insoluble dans l'éther, l'hexane, l'alcool et l'eau et se décomposant vers 200-218°.

Tri-(tert.-butyl-acétylényle-) carbinol $[(CH^3)^3C-C\equiv C-]^3C.OH$. — Dans un ballon contenant 40 gr. de tert-butyl-acétylène sodé additionné d'une grande quantité d'éther refroidi à 0°, on a introduit d'un seul coup, 12 gr. de phosgène dissous dans l'éther. La réaction est violente; on laisse reposer quelques heures, puis on chauffe une 1/2 heure au baiu-marie à reflux. On décompose par l'eau et on épuise à l'éther. L'extrait éthéré est saturé de CO^2, lavé à l'eau, séché sur $CaCl^2$ et l'éther est distillé.

Le résidu liquide se prend par refroidissement en une masse cristalline qu'on distille rapidement. Le produit distillé est purifié par cristallisations répétées dans l'hexane et par sublimation dans le vide. L'alcool se présente sous forme de cristaux incolores et sans odeur; P. F. 102°,5; il est soluble dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'éther, le benzène, l'hexane et l'acide acétique, insoluble dans l'eau et entraînable par la vapeur d'eau. Il se sublime facilement dans le vide sous forme de longues et fines aiguilles brillantes.

Un court chauffage avec une solution étendue de potasse ne l'altère pas. Il n'est pas hygroscopique et ne se décompose pas à l'air. Il réagit avec PCl^5 avec dégagement de HCl. Il donne avec l'acide acétique une coloration rouge-éosine intense. SO^4H^2 concentré le dissout avec une coloration semblable à celle du triphénylcarbinol.

Analyse. — Subst., 0gr,1281; CO^2, 0gr,3919; H^2O, 0gr,1200; subs., 0gr,1722; CO^2, 0gr,5252; H^2O, 0gr,1612; subst., 0gr,2 97; CO^2, 0,4097; H^2O, 0gr,1240. — Calculé pour $C^{19}H^{28}O$: C 0/0, 83,76; H 0/0, 10,37. — Trouvé : C 0/0, 83,44 83,18, 83,32; H 0/0, 10,48, 10,48, 10,35.

Cryoscopie dans le benzène. — Subst., 0gr,1561 et 0gr,3327; dissolvant, 23,08 gr.; dépression, 0°,128 et 0°,262. — Trouvé : P. M. = 264 et 275. — Calculé : P. M. = 272.

Dosage du groupe OH d'après Zerevitinoff (1). — Subst., 0gr,2301; gaz

(1) TSCHUGAEFF, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 3912; ZEREVITINOFF, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 2023; 1908, t. **41**, p. 2233.

dégagé 28 ccm. (18° et 765 mm.), ou après correction 18,75 ccm. (0° et 760 mm.). — Calculé : OH 0/0, 6,24. — Trouvé : OH 0/0, 6,22.

Oxydation de l'alcool par $KMnO^4$. — 3 gr. d'alcool sont dissous dans 22gr,5 d'acétone et additionnés peu à peu à 0° d'une solution de 7gr,2 de $KMnO^4$ dans 221 gr. d'acétone + 11 gr. d'eau.

J'ai isolé du produit d'oxydation un acide volatil et cristallisé. P. F. 33°,5-34°,5. Butleroft (1) indique pour l'acide triméthylacétique, P. F. 34-35°.

Les eaux-mères aqueuses traitées par le carbonate d'argent ont donné un sel d'argent dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,1086; Ag, 0gr,0554. — Calculé pour $C^5H^9O^2Ag$: Ag 0/0, 51,63. — Trouvé : Ag 0/0, 51,01.

Action du tert.-butylacétylène sodé sur l'acétone. — 0gr,2 de cétone dissous dans l'éther et 1 gr. de dérivé sodé sont chauffés quelques heures au bain-marie à reflux. On distille l'éther, on décompose par l'eau, on sature de CO^2 et on entraîne à la vapeur.

Le produit solide est filtré et séché, P. F. 102°,5; le corps donne avec l'acide acétique une coloration caractéristique. Le rendement est presque quantitatif.

Je me réserve l'étude plus détaillée de ces corps.

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Pétrograd.)

N° 38. — Sur l'action des alcoolates d'aluminium sur les mélanges d'aldéhydes; par N. A. ORLOFF.

(28.1.1924.)

M. Tichtchenko (2) a montré que les aldéhydes se transforment, sous l'action des alcoolates d'aluminium, en éthers-sels d'après le schéma :

$$R\text{-}CHO + R\text{-}CHO \rightarrow R\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}R$$

Cette réaction, qui a été étudiée sur toute une série d'aldéhydes, se produit avec d'excellents rendements et elle a même fait l'objet de plusieurs brevets, ayant pour objet la préparation industrielle des éthers-sels, ainsi que la fabrication de l'acide acétique et de l'alcool à partir du carbure de calcium.

Pour compléter ce travail, j'ai entrepris, sur les conseils de M. Tichtchenko, d'étudier l'action des alcoolates d'aluminium sur les mélanges de diverses aldéhydes.

Le comportement des mélanges d'aldéhydes vis-à-vis des agents alcalins a été étudié par Lieben et ses élèves. C'est ainsi que

(1) Butleroft, *J. Soc. Ch. Russe*, 1872, t. 4, p. 206, 239; 1873, t. 5, p. 208.
(2) V. Tichtchenko, *Action des alcoolates d'aluminium sur les aldéhydes*, Pétrograd, 1906.

Reik (1) a montré que dans l'action de la potasse alcoolique sur un mélange d'aldéhyde isobutyrique et benzoïque, il se forme le glycol :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH(OH)\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH^2\text{-}OH$$

D'autre part, Lilienfeld et Fauss (2) ont trouvé que l'action d'une solution concentrée de CO^3K^2 sur un mélange d'aldéhyde acétique et isobutyrique conduit à la formation d'un aldol mixte :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CHOH\text{-}CH^3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CHO$$

D'une façon générale, une solution aqueuse de carbonate de potasse transforme un mélange d'aldéhydes en aldol mixte, tandis que la potasse alcoolique donne le glycol correspondant (à côté de l'acide correspondant à l'un des aldéhydes). L'action condensatrice des alcoolates d'aluminium sur un mélange de deux aldéhydes pouvait théoriquement conduire à deux éthers-sels différents :

$$R\text{-}CHO + R'\text{-}CHO \rightarrow R\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}R' \quad \text{et} \quad R'\text{-}COO\text{-}CH^2\text{-}R$$

J'ai étudié l'action de l'éthylate d'aluminium sur les trois mélanges suivants :

1) Aldéhydes benzoïque et isobutyrique ;
2) Aldéhydes acétique et isobutyrique ;
3) Aldéhydes acétique et benzoïque.

I. — *Aldéhydes benzoïque et isobutyrique.*

318 gr. d'aldéhyde benzoïque (3 mol.) sont mélangés avec 216 gr. d'aldéhyde isobutyrique (3 mol.) et additionnés de 10 gr. d'éthylate d'aluminium en petits morceaux. Il n'y a aucune réaction apparente. Le lendemain on ajoute encore 5 gr. d'éthylate. Après 3 jours de repos l'éthylate s'est entièrement dissous et le liquide a pris une coloration jaune avec une forte fluorescence verte. Le liquide est distillé au bain d'huile (vers la fin dans le vide); il reste dans le ballon une huile brune et épaisse qui se prend en masse par refroidissement. Le produit distillé est soumis à une série de fractionnements, en partie sous pression ordinaire, en partie dans le vide. On isole ainsi les fractions principales suivantes :

I.	147-149° sous pression ordinaire	100 gr.
II.	115-118° sous 12-13 mm................	102
III.	180-185° sous 11-12 mm................	130

(1) Reick, *Mon.*, t. 18, p. 598.
(2) Lilienfeld et Fauss, *Mon.*, t. 19, p. 77.

ainsi que de nombreuses fractions intermédiaires ne présentant pas de point d'ébullition constant.

La fraction I, constituée d'après son point d'ébullition et son odeur, par de l'isobutyrate d'isobutyle, a donné par titrage avec la soude alcoolique (1 cc. = 0,0032 gr. Na) le résultat suivant : Subst. 0gr,5525 ; NaOH, 27cc,1 : subst. 0gr,3883 ; NaOH, 19cc,3. Soit 98,9 et 99,5 0/0 de $C^3H^7.COOC^4H^9$. Le titrage à la soude montre que les fractions de tête contiennent également des quantités importantes de cet éther-sel, mélangé d'isobutyrate d'éthyle, formé par double échange avec l'éthylate d'aluminium.

La fraction II a donné par titrage avec la soude alcoolique (1 cc. = 0gr,0037 Na) les résultats suivants :

Subst., 0gr,6604 ; NaOH, 23 cc. Subst., 0gr,5045 ; NaOH, 17cm,5. Soit 99,7 et 99,3 0/0 de $C^3H^7.COOCH^2.C^6H^5$.

Comme cette fraction pouvait être constituée aussi bien par du benzoate d'isobutyle que par de l'isobutyrate de benzyle (ou par un mélange des deux), elle a été hydrolysée et les acides formés transformés en sels d'argent. L'analyse de ces derniers a donné : Subst., 0gr,1942 ; Ag, 0gr,1040. Soit 53,550 0 Ag. Comme le benzoate d'argent contient 47,1 0/0 et l'isobutyrate 55,38 0/0 d'argent, le sel analysé est un mélange de 78 0/0 de $C^3H^7.COOAg$ et 22 0/0 de $C^6H^5.COOAg$. On trouve par le calcul que la fraction étudiée contient 19,3 0/0 de benzoate d'isobutyle et 80,7 0/0 d'isobutyrate de benzyle.

La fraction III, soumise à la congélation et à l'essorage, représente du benzoate de benzyle pur. Eb. = 320-325° sous 740 mm. P. F. 20°,3.

Subst., 0gr,7385 ; NaOH, 25 cc. (1 cc. = 0gr,0032 Na). Soit 99,88 0/0 de $C^6H^5.COOCH^2.C^6H^5$.

II. — *Aldéhydes isobutyrique et acétique.*

Un mélange de 74 gr. d'aldéhyde isobutyrique (1 mol.) et de 44 gr. d'aldéhyde acétique (1 mol.) est additionné de 5 gr. d'éthylate d'aluminium. La réaction commence au bout d'une 1/2 heure ; malgré le refroidissement par la neige, le mélange s'échauffe et se colore en jaune. Après 8 jours de repos, le produit est distillé, en partie à la pression ordinaire, en partie dans le vide. Par fractionnement, nous avons pu isoler, à côté d'isobutyrate d'isobutyle, d'acétate d'éthyle et de produits aldoliques, une fraction Eb. = 110-117°,5, dans laquelle on pouvait supposer un mélange d'acétate d'isobutyle et d'isobutyrate d'éthyle.

Subst., 0gr,345 ; NaOH, 18cc,6 (1 cc. = 0gr,00367 Na). Soit 99,69 0/0 de $C^2H^4O^2C^4H^8$. La fraction est hydrolysée et transformée en sel d'argent. 0gr,3643 de sel ont donné 0gr,2321 de Ag soit 63,22 0/0 Ag.

Calculé pour CH^3COOAg, 65,87 0/0 ; pour C^3H^7COOAg, 55,38 0/0 Ag. Le sel analysé contient donc 72 0/0 d'acétate et 28 0/0 d'isobutyrate d'argent et la fraction étudiée est constituée par 75 0/0 d'acétate d'isobutyle et de 25 0/0 isobutyrate d'éthyle.

III. — *Aldéhydes benzoïque et acétique.*

Un mélange de 212 gr. d'aldéhyde benzoïque (2 mol.) et de 88 gr. d'aldéhyde acétique (2 mol.) est additionné de 12 gr. d'éthylate d'aluminium. La réaction se manifeste par un faible échauffement et par un jaunissement du mélange. Après 10 jours de repos le produit est soumis à la distillation. Par une série de fractionnements nous avons isolé à côté d'acétate d'éthyle, de benzoate de benzyle, d'aldéhyde benzoïque non transformée, 123 gr. d'une fraction Eb. = 204-215° qui pouvait être un mélange de benzoate d'éthyle, d'acétate de benzyle et d'alcool benzylique, dont les P. Eb. sont très voisins.

Subst., 0gr,6230; NaOH, 19cc,5 (1 cc. = 0gr,004535 Na); subst., 0gr,6043; NaOH, 18cc,9. Soit 92,50 et 92,49 0/0 de $C^6H^5COOC^2H^5$.

Cette fraction contient, par conséquent, 7,5 0/0 de produits insaponiflables (probablement de l'alcool benzylique). Après hydrolyse et transformation en sel de baryte, nous avons trouvé à l'analyse:

Sel de Ba, 0gr,7980; $BaSO^4$, 0gr,7154. Soit 52,76 0/0 Ba. Calculé pour $(C^6H^5.COO)^2Ba$, 36,15 0/0 Ba; pour $(CH^3COO)^2Ba$, 53,72 0/0. Le sel analysé contient donc 93,6 0/0 d'acétate et 5,4 0/0 de benzoate de baryte.

La fraction étudiée contient 96,2 0/0 d'acétate de benzyle et 3,8 0/0 de benzoate d'éthyle.

Les trois essais relatés plus haut montrent que l'action de l'éthylate d'aluminium sur un mélange de deux aldéhydes donne, à côté des éthers-sels correspondants à chacune des deux aldéhydes, des éthers-sels mixtes, formés par condensation de deux aldéhydes différentes. D'autre part, ces essais montrent que l'aldéhyde à poids moléculaire le plus élevé fournit surtout le composant alcoolique de l'éther-sel mixte, tandis que le composant acide est formé surtout aux dépens de l'aldéhyde à poids moléculaire le plus bas.

(Laboratoire de Chimie analytique et technique de l'Université de Pétrograd.)

N° 39. — Décomposition catalytique des amides forméniques; par M. A. MAILHE.

(1.2.1924).

J'ai indiqué, dans un travail antérieur (1), que la formamide de l'isoamylamine se dédouble, au contact du nickel divisé à 360°, en oxyde de carbone et amine primaire qui subit immédiatement la déshydrogénation en nitrile.

On aurait pu espérer qu'une semblable réaction aurait lieu avec les amides primaires, $RCONH^2$, et qu'elle conduirait à l'amine primaire RNH^2, ou au nitrile provenant de sa déshydrogénation.

(1) *C. R.*, t. 176.

Mais on sait que les amides sont des composés faciles à déshydrater. Bœhner et Andrews (1) ont montré, en effet, qu'en faisant bouillir les amides avec de l'alumine, du noir de fumée, de la pierre ponce, du sable, du verre pilé, on les transformait en nitriles. Les résultats sont encore plus importants si l'on dirige les vapeurs de l'amide sur les catalyseurs chauffés à 400-420°.

On pouvait donc craindre que cette réaction devienne prépondérante au contact du nickel à 400°.

Acétamide. — Les vapeurs d'acétamide, dirigées sur du nickel divisé chauffé à 380-400°, fournissent un dégagement gazeux et il se condense un liquide. Le gaz a pour composition :

CO^2, 24 0/0 ; CO, 14 0/0 ; CH^4, 20 0/0 ; H^2, 42 0/0

Il est accompagné de vapeurs alcalines.

Le liquide, rectifié, passe à peu près entièrement entre 70 et 80°. Il reste dans le ballon une petite quantité de produit amidé. La portion principale est alcaline. Additionnée d'acide chlorhydrique, elle donne un chlorhydrate qui ne fond pas. Le dosage du chlore montre que l'on a affaire à du chlorure d'ammonium :

Prise d'essai, 0gr,147 ; AgCl trouvé, 0gr,387 ;
AgCl calculé pour NH^4Cl, 0gr,394.

Le liquide distillant de 70 à 80°, est constitué par un mélange d'eau ammoniacale et d'*acétonitrile*.

On voit que, sous l'action du nickel, l'acétamide se déshydrate en donnant l'acétonitrile. C'est la réaction prépondérante. Mais, il se forme en même temps une réaction secondaire qui fournit de l'ammoniaque, c'est l'hydratation d'une petite quantité d'amide :

$$CH^3CONH^2 + H^2O = CH^3CO^2H + NH^3$$

L'acide acétique n'a pas résisté à l'action du nickel ; il s'est décomposé en produits gazeux. L'expérience montre en effet que cet acide dirigé seul sur du nickel à 380°, se détruit en donnant 20 0/0 CO^2, 42 0/0 CO, 4 0/0 CH^4 et 34 0/0 H^2. Il se dépose en même temps du charbon.

Butyramide. — La butyramide normale, bout à 216°. Elle se comporte comme l'acétamide au contact du nickel à 400-410°. Il se forme du *butyronitrile*, $CH^3CH^2CH^2CN$, bouillant à 116° et de l'eau ammoniacale. Les gaz dégagés pendant la réaction ont pour composition :

CO^2, 19.5 0/0 ; CO, 10 0/0 ; CH^4, 27.7 0/0 ; H^2, 42.7 0/0

Isovaléramide. — La décomposition de l'isovaléramide, $(CH^3)^2CH$.

(1) *American Chem. Soc.*, 1916, t. 38, p. 2503.

CH^2CONH^2, effectuée sur nickel à 370°, a donné un gaz dont la composition est la suivante :

CO^2, 18 0/0; CO, 11 0/0; C^nH^{2n}, 6 0/0; CH^4, 30 0/0; H^2, 35 0/0

Il se forme en même temps un liquide distillant entre 125 et 180°. La portion importante est constituée par du *valéronitrile*, $(CH^3)^2CH.CH^2CN$, bouillant à 129°. Au-dessus, on recueille une certaine quantité d'*acide isovalerique* qui a résisté à la décomposition sur le nickel.

Ces résultats montrent que les amides forméniques primaires se déshydratent au contact du nickel à 400° en donnant le nitrile correspondant. Mais l'eau formée dans cette réaction réagit en partie sur l'amide non transformée pour l'hydrater et la dédoubler en acide et ammoniaque. L'acide subsiste en partie si le nickel est peu actif, ou se détruit en donnant des produits gazeux et du charbon qui se dépose sur le nickel.

N° 40. — Synthèses d'homologues supérieurs du méthyl-éthylbenzène méta, par M. Alphonse MAILHE.

(1.2.1924.)

J'ai décrit dans deux communications précédentes (1) les dérivés halogénés, nitrés et amidés du méthyl-éthyl-benzène méta, issu de la catalyse de l'essence de térébenthine. J'ai préparé un certain nombre de cétones de cet hydrocarbure par condensation avec les chlorures d'acides en présence de chlorure d'aluminium anhydre, et ces cétones ont été ensuite hydrogénées sur nickel de manière à obtenir les hydrocarbures correspondants selon la réaction indiquée par Darzens (2), pour l'hydrogénation des cétones aromatiques :

1° *Méthyl*$_1$*-diéthyl*$_{3.6}$*-benzène*. Le chlorure d'acétyle, réagissant sur le méta méthyléthylbenzène, en solution sulfocarbonique, et au contact de chlorure d'aluminium anhydre, fournit un dégagement régulier d'acide chlorhydrique. La réaction est terminée en chauffant pendant quelque temps au bain de sable. Du produit, traité par l'eau, on sépare une huile en solution dans le sulfure de carbone. Après évaporation de ce dernier, on obtient par rectification un liquide incolore, bouillant à 239-240°. C'est l'*acétylméthyl-éthyl-benzène*. D'après les analogies, le groupe acétyle s'est placé en position 6 :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases} + CH^3COCl = HCl + C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\COCH^3\end{cases}$$

Cette cétone aromatique fournit avec le chlorhydrate de semicarbazide, une *semicarbazone*, en cristaux fondant à 185°.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. **29**, p. 290 et p. 713.
(2) *C. R.*, 1904, t. **139**, p. 868.

Lorsqu'on l'hydrogène sur du nickel divisé, chauffé à 200°, elle se transforme dans le carbure aromatique correspondant le *méthyl$_1$-diéthyl$_{3.6}$-benzène* :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\COCH^3\end{cases} + 2H^2 = H^2O + C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\C^2H^5 & (3)\\C^2H^5 & (6)\end{cases}$$

C'est un liquide d'odeur agréable ressemblant à celle du méthyl-éthylbenzène, qui bout à 205-207°.

2° *Méthyl$_1$-éthyl$_3$-propyl$_6$-benzène.* L'action du chlorure de propionyle sur le méta-méthyl-éthyl-benzène, en milieu sulfocarbonique, fournit le *propionyl$_6$-méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène*, sous forme d'un liquide, bouillant à 250-252° :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases} + CH^3CH^2COCl = HCl + C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\COCH^2CH^3\end{cases}$$

Son hydrogénation sur nickel à 220°, transforme cette cétone dans le *méthyl$_1$-éthyl$_3$-propionyl$_6$-benzène* $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\C^3H^7\end{cases}$, bouillant à 213-215° $D_4^{11} = 0{,}8831$. Mais cet hydrocarbure est accompagné d'une petite quantité de méthyl$_1$-diéthyl$_{3.6}$-benzène, provenant de l'égrènement partiel du groupe propyle. On le sépare du premier par distillation fractionnée.

3° *Méthyl$_1$-éthyl$_3$-isobutyl$_6$-benzène.* 110 grammes de méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène ont été traités dans le sulfure de carbone, au contact de $AlCl^3$ (30 gr.), par 100 gr. de chlorure d'isobutyle. Le rendement en acétone a été de 70 0/0 du rendement théorique. L'*isobutyryl$_6$-méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène*, est un liquide incolore lorsqu'on vient de le distiller; mais il jaunit légèrement à la longue.

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\COCH(CH^3)^2\end{cases} \qquad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\CH^2CH(CH^3)^2\end{cases}$$

(I). (II).

Cette cétone (I) a une densité $D_4^{11} = 0{,}9557$. Elle bout à 258-259° et fournit une semicarbazone, fondant à 132°.

Par hydrogénation sur le nickel à 250°, elle se transforme dans l'*isobutyl$_6$-méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène* (II) : bouillant à 228-229°. $D_4^{11} = 0{,}8863$. Dans cette hydrogénation, il y a également une partie du carbure qui voit s'égrener sa branche la plus longue et l'on constate que le liquide résultant commence à bouillir à 210°. Il s'est formé du méthyl$_1$-diéthyl$_{3.6}$-benzène, et probablement du méthyl$_1$-éthyl$_3$-propyl$_6$-benzène. Mais les quantités de ces deux hydrocarbures sont faibles; cela tient à ce que pour effectuer l'hydrogénation de la cétone, nous avons employé un nickel très peu actif.

4° *Méthyl$_1$-éthyl$_3$-butyl$_6$-benzène.* La condensation du chlorure de

butyryle et du méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène, au contact de chlorure

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\COCH^2CH^2CH^3\end{cases} \text{(III)}. \qquad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\CH^2CH^2CH^2CH^3\end{cases} \text{(IV)}.$$

d'aluminium, a fourni le butyryl$_6$-méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène (III). C'est un liquide incolore, bouillant à 265–266°.

Lorsqu'on hydrogène cette cétone sur le nickel, elle fournit, comme produit principal, le méthyl$_1$-éthyl$_3$-butyl-$_6$-benzène (IV). C'est un liquide d'odeur agréable, qui bout à 236-237°; sa densité est $D_{11} = 0,6882$.

5° *Méthyl$_1$-éthyl$_3$-isoamylbenzène.* 55 gr. de méthyléthylbenzène, condensés en milieu sulfocarbonique avec 60 gr, de chlorure d'isovaléryle au contact de 25 gr. de $AlCl^3$, ont fourni 54 gr. de cétone,

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\COCH^2CH(CH^3)^2\end{cases} \text{(V)}. \qquad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\CH^2CH^2CH(CH^3)^2\end{cases} \text{(VI)}.$$

le *méthyl$_1$-éthyl$_3$-isovaléryl$_6$-benzène* (V). C'est un liquide légèrement jaune qui bout à 274°.

Lorsqu'on l'hydrogène sur le nickel à 230-240°, par un fort courant d'hydrogène, il se change en *isoamyl$_6$-méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène* (VI). Ce carbure constitue un liquide incolore, d'odeur très agréable, bouillant à 245-246°. Sa densité est $D_{11} = 0,8801$.

6° *Méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzyl$_6$-benzène.* Le chlorure de benzoyle réagit très bien sur le méthyléthylbenzène en présence de chlorure d'aluminium. Il conduit facilement au *benzoylméthyléthylbenzène* :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\COC^6H^5\end{cases}$$

qui se présente sous forme d'un liquide visqueux, légèrement jaune, bouillant à 318–320°. Son hydrogénation, effectuée vers 280°, à l'aide d'un fort courant d'hydrogène, conduit au *méthyléthyl-benzyl-benzène*, bouillant à 298-300°; $D_{11} = 1,0141$.

N° 41. — Action du sulfite de soude sur quelques dérivés trinitrés et sur le tétranitrométhane. Purification de la tolite; par M. H. MURAOUR.

(21.1.1924.)

On sait que le trinitrotoluène industriel (tolite) n'est utilisé au chargement des projectiles qu'après avoir subi une purification qui s'effectue d'ordinaire par cristallisation dans l'alcool. Pendant la guerre, l'alcool ayant dû être réservé à la fabrication des poudres,

on a utilisé en France un procédé d'origine américaine, consistant à traiter la tolite, à froid, par une solution étendue de sulfite de soude.

En décembre 1915, nous avons été amené à étudier au Laboratoire Central des Poudres le mécanisme de cette purification (1). Bien que les circonstances nous aient empêché de terminer ces recherches, nous croyons intéressant de les résumer ici.

Examinons tout d'abord la nature des impuretés que l'on peut rencontrer dans la tolite industrielle fabriquée à partir d'un toluène que nous supposerons exempt de benzène et de xylène.

La mononitration du toluène donne naissance à un mélange contenant principalement de l'ortho et du paranitrotoluène avec une faible proportion de dérivé méta. L'ortho et le paranitrotoluène donnent exclusivement naissance par nitration ultérieure au trinitrotoluène symétrique 2.4.6 (tolite). Le métanitro donne naissance à deux trinitrototuènes dissymétriques le dérivé β-(2.3.4) et le dérivé γ-(2.4.5).

Si donc le dérivé mononitro méta n'est pas préalablement séparé par une distillation fractionnée, d'ailleurs très délicate (procédé utilisé en Allemagne), le trinitrotoluène brut contiendra toujours des tolites dissymétriques.

Mais ce ne sont pas les seules impuretés que l'on rencontre dans le trinitrotoluène brut. Sans faire état d'autres tolites dissymétriques (isomères des dérivés β et γ) qui peuvent exister à l'état de traces, les tolites industrielles non purifiées contiennent en effet toujours en faibles proportions :

1° Du tétranitrométhane formé sous l'action oxydante du mélange sulfonitrique à haute température. Ce produit donne aux tolites industrielles une odeur pseudonitreuse. Il est toxique et sa présence a déjà donné lieu à plusieurs accidents ;

2° De la trinitrobenzine. Ce produit dont la proportion est variable mais toujours faible, se forme certainement pendant les lavages de la tolite brute à l'eau bouillante, par suite de la décomposition de l'acide trinitrobenzoïque, acide qui a pris naissance, à partir du trinitrotoluène symétrique, sous l'action oxydante du mélange sulfonitrique (2) ;

3° Des produits d'oxydation, rougeâtres, à fonctions acides. Ces

(1) Notes en date du 13 décembre 1915; 11 janvier 1916; 18 février 1916; 25 février 1916; 16 avril 1917; 22 avril 1917; 7 août 1917; 19 janvier 1918. L'étude de l'action du sulfite de soude sur la tolite a également été faite à la Poudrerie de Saint-Fons, par M. Butterlin, qui est arrivé, en particulier en ce qui concerne l'élimination des tolites dissymétriques, aux mêmes conclusions que nous.

(2) On pourrait supposer que la tolite brute peut contenir également des traces de trinitrobenzines dissymétriques formées à partir des tolites dissymétriques par oxydation du groupement méthyle et départ ultérieur du groupe carboxyle, mais nous avons vérifié que les deux acides trinitrobenzoïques qui correspondent au β et au γ-trinitrotoluènes ne perdent pas le groupe carboxyle par ébullition aqueuse. La présence de deux groupes nitro en ortho est nécessaire pour que cette élimination se produise.

produits dont la constitution n'est pas encore déterminée, possèdent probablement un ou plusieurs groupements phénoliques. Nous avons montré qu'ils étaient susceptibles de donner naissance à des sels de plomb très explosifs. On peut préparer facilement ces sels de plomb en traitant, à froid, la tolite brute par une solution ammoniacale très étendue, chassant l'excès d'ammoniaque par un courant d'air et précipitant par un sel de plomb soluble.

Ce sont ces sels qui recouvrent les serpentins en plomb des appareils de cristallisation dans l'alcool et ont déjà donné lieu à de nombreux accidents (1).

En dehors de ces produits, on peut rencontrer dans les tolites brutes :

a) Des dérivés dinitrés du toluène si la nitration n'a pas été parfaite ;

b) De la binitrobenzine et du trinitrométaxylène si le toluène employé n'était pas complètement exempt de benzène et de xylène.

Nous examinerons successivement l'action des solutions étendues et froides de sulfite de soude sur ces différents produits.

Action sur les tolites dissymétriques.

Les solutions aqueuses titrant 3 à 5 0/0 de sulfite anhydre dissolvent à froid les tolites dissymétriques en donnant naissance à des solutions incolores contenant les dinitrosulfonates de soude correspondants. Un groupement nitro, placé en ortho d'un autre

(1) Ces sels ne peuvent se former qu'à partir du moment où la tolite a été privée d'acidité minérale par les lavages. On doit, cependant, noter que les produits d'oxydation sont susceptibles de déplacer, à chaud, l'acide nitrique du nitrate de plomb. L'étude des produits à fonction acide qui existent dans la tolite brute aurait besoin d'être reprise. Les essais préliminaires que nous avons effectués, nous ont montré que la tolite sortant du nitreur contenait au moins deux produits à fonction acide, l'un peut-être un dinitro-crésol est facilement soluble dans l'eau en présence du carbonate de chaux ou dans l'eau ammoniacale, il donne naissance à un sel de plomb jaune dont la solubilité dans l'eau est assez notable, l'autre composé peut être constitué par un ou plusieurs dérivés du diphényle ou du stilbène se dissout beaucoup plus difficilement dans l'eau, soit en présence de CO^3Ca, soit en présence d'ammoniaque. Il donne naissance à un sel de plomb dont la teinte varie du brun au rouge brun et dont la solubilité dans l'eau est extrêmement faible. Après les lavages, la tolite ne contient plus en proportion notable que le second composé, le premier ayant sans doute été éliminé par suite de sa solubilité plus grande dans l'eau. Les sels de plomb de ces deux composés sont explosifs, mais le sel brun déflagre avec une violence beaucoup plus grande, supérieure même, à ce qu'il semble, à celle du picrate de plomb. La teneur de la tolite brute en produits d'oxydation solubles dans le bicarbonate de soude est voisine de 0,6 0/0. La présence de produits acides dans la tolite brute montre que cet explosif ne doit être traité comme un composé neutre que lorsqu'il est pur. A l'état brut il est capable, tout comme l'acide picrique, de donner naissance à des sels de plomb explosifs.

groupe nitro, étant éliminé et remplacé par un groupe sulfoné, avec formation de nitrite de soude.

Les tolites dissymétriques sont donc éliminés des tolites brutes par le traitement au sulfite.

En ce qui concerne le trinitrotoluène γ nous l'avons montré par l'expérience suivante :

Les eaux-mères du traitement de la tolite brute par le sulfite de soude sont acidifiées par l'acide chlorhydrique (1) puis évaporées à sec, le résidu est repris par l'alcool bouillant. On sépare par filtration le chlorure de sodium insoluble. Par refroidissement de la solution alcoolique le sel de sodium du dérivé sulfoné se dépose, on le purifie par recristallisation dans l'alcool. Pour obtenir un produit très pur, le sel de sodium a été transformé en sel de baryum que l'on a fait recristalliser dans l'eau. Ce sel est très peu soluble à froid.

A partir de 800 gr. d'une tolite fabriquée à Saint-Fons nous avons obtenu 17 gr. de sel de soude.

Le sel de sodium du dérivé sulfoné peut également s'obtenir en concentrant les eaux-mères acidifiées à l'acide chlorhydrique et en précipitant la solution concentrée par saturation avec du sel marin.

Le sel de sodium obtenu présente les réactions d'un dérivé dinitrosulfoné, par réduction il donne naissance à une diamine sulfonée.

Détermination de la constitution.

Par ébullition du sel de baryum, ou mieux, du sel de sodium avec de l'ammoniaque, nous avons obtenu, par substitution du groupe amido au groupe sulfo, la dinitrotoluidine correspondante. Cette dinitrotoluidine fond à 194-195°. Nous l'avons identifiée avec la 3-amino-4.6-dinitrotoluidine (I) :

(I)	(II)	(III)
CH^3 ; NO^2 ; NH^2 ; NO^2	CH^3 ; NO^2 ; SO^3H ; NO^2	CH^3 ; NO^2 ; NO^2 ; NO^2

(1) Lorsqu'on acidifie les eaux-mères du traitement au sulfite, deux cas peuvent se présenter : 1° Le liquide présente les réactions de l'acide nitreux ; 2° Le liquide présente les réactions de l'acide sulfureux. Ce dernier cas ne se présente que si l'on a employé, par rapport à la proportion des isomères solubles, un excès de sulfite de plus de 50 0/0. En effet, la réaction du sulfite sur le dérivé trinitré donne lieu à la formation de nitrite de soude suivant la réaction :

$$R\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\\AzO^2\end{cases} + SO^3Na^2 = R\begin{cases}AzO^2\\AzO^2\\SO^3Na\end{cases} + NaNO^2$$

et à l'acidification, pour neutraliser 2 molécules d'acide nitreux il faut 1 molécule de sulfite de soude, l'acide nitreux étant réduit à l'état de bioxyde d'azote.

Il en résulte que le dérivé sulfoné existant dans les eaux-mères a pour formule (II). Ce dérivé sulfoné n'a pu se former qu'à partir du trinitrotoluène-γ (III) par substitution, sous l'action du sulfite de soude, d'un groupe sulfo au groupe nitro.

L'exactitude de ces conclusions a été vérifiée :

1° En transformant du trinitrotoluène-γ pur en dérivé sulfoné par traitement au sulfite de soude. Le sel de sodium de ce dérivé a été purifié par cristallisation dans l'alcool. Le sel de baryum correspondant est très peu soluble dans l'eau froide. Le sel de soude traité par l'ammoniaque a donné naissance à une dinitrotoluidine (point de fusion 193-195°) identique au produit obtenu ci-dessus ;

2° En traitant directement le trinitrotoluène en solution acétonique par l'ammoniaque. Par substitution du groupe NH^2 au groupe NO^2, nous avons obtenu la même dinitrotoluidine que ci-dessus (1). Il ne peut donc subsister aucun doute sur la substance mère du dérivé sulfoné isolé des eaux-mères du traitement au sulfite; ce produit a bien été formé à partir du γ-trinitrotoluène.

Nous avons également opéré avec des mélanges synthétiques :

A) A 200 gr. de trinitrotoluène pur en fusion (point de solidification 80°,4) on ajoute 6 gr. de trinitrotoluène-γ. (Point de solidification du mélange 78°,5.) La masse refroidie et pulvérisée est traitée à froid pendant 1 h. par 200 cmc. d'une solution aqueuse titrant 3 0/0 de sulfite anhydre. Point de solidification de la tolite insoluble lavée et séchée 79°,5. Des eaux-mères acidifiées et évaporées on retire, par extraction à l'alcool, le sel de Na du dérivé sulfoné formé à partir du γ-trinitrotoluène.

B) On traite d'une façon identique un mélange de 200 gr. tolite pure et de 6 gr. trinitrotoluène-β. (Point de solidification du mélange 78°,5.) La tolite insoluble lavée et séchée a un point de solidification de 79°,4. Les eaux-mères sont acidifiées et évaporées, le résidu est repris par l'alcool à chaud. Le refroidissement de la solution alcoolique n'amène *aucune précipitation*; en évaporant l'alcool, on obtient un sirop contenant le dérivé sulfoné formé à partir du dérivé β.

On remarquera que dans ces deux essais le sulfite n'a pas entièrement éliminé les tolites dissymétriques ; nous en indiquerons la raison plus loin (2).

Action sur le tétranitrométhane.

Le tétranitrométhane en contact à froid avec une solution étendue de sulfite (4 à 5 0/0 de sulfite anhydre) se dissout avec une grande

(1) Le β et le γ-trinitrotoluènes utilisés dans ces essais avaient été préparés et cédés par M. Jovinet, chimiste au Laboratoire central des poudres. Nous tenons à le remercier ici.

(2) En traitant la tolite brute par l'alcool on dissout le β et le γ-trinitrotoluène. Il est intéressant de noter qu'en ajoutant à la solution alcoolique de l'aniline on obtient rapidement *à froid*, un précipité de dinitrotolylphénylamine formé par réaction de l'aniline sur le γ-trinitrotoluène.

rapidité et avec élévation de température. L'attaque est beaucoup plus énergique que celle des tolites dissymétriques et il est certain qu'au cours de la purification au sulfite de la tolite le tétranitrométhane disparait très rapidement.

Quel est le mécanisme de cette réaction ?

L'hypothèse la plus plausible consiste à admettre une réaction analogue à celle du sulfite de soude sur les tolites dissymétriques : substitution d'un groupe sulfoné à un groupe nitré. On obtiendrait ainsi par la réaction suivante :

$$C(NO^2)^4 + SO^3Na^2 = C(NO^2)^3SO^3Na + NaNO^2$$

du trinitrométhane-sulfonate de soude soluble dans l'eau

En fait, la réaction est plus complexe car l'équation précédente implique le maintien de la neutralité, or, la solution s'acidifie très rapidement et on constate un dégagement de bioxyde d'azote.

Ce phénomène nous paraît devoir s'expliquer de la façon suivante :

Dans une première phase il se formerait bien du trinitrométhane-sulfonate de soude, mais ce composé instable s'hydrolyserait aussitôt suivant l'équation :

$$C\begin{cases}(NO^2)^3\\SO^3Na\end{cases} + H^2O = C\begin{cases}(NO^2)^3\\H\end{cases} + SO^4NaH$$

en donnant naissance à du trinitrométhane et à du bisulfate de soude (1).

La réaction de ces produits sur le nitrite de soude formé dans la première réaction donnerait naissance au bioxyde d'azote.

Pour confirmer cette manière de voir, nous avons cherché à caractériser le trinitrométhane formé.

Les solutions jaunes obtenues présentent les caractères de ce corps : décoloration sous l'action des acides très concentrés, entraînement du corps coloré par la vapeur d'eau. Pour identifier le trinitrométhane, nous avons opéré de la façon suivante :

3 cmc. de tétranitrométhane ont été traités par une solution de 10 gr. de sulfite dans 100 cmc. d'eau, la solution fortement colorée en jaune a été acidifiée par H^2SO^4 puis extraite à l'éther. L'éther a été traité par un excès d'oxyde d'argent jusqu'à réaction neutre, la solution éthérée a été décantée et évaporée. Nous avons ainsi obtenu le sel d'argent explosif du trinitrométhane, décrit par Hantzsch et Rinckenberger (*Ber.*, t. **32**, p. 636, 1899), sel d'argent dont la solubilité dans l'éther peut être considérée comme caractéristique.

(1) Il est possible que cette réaction soit due à une autocatalyse, les premières traces d'acide formées favorisant l'hydrolyse du trinitrométhane sulfonate. Peut être la dissolution jaune, obtenue en faisant réagir une solution ammoniacale de sulfite sur le tétranitrométhane contient-elle, inaltéré, du trinitrométhane-sulfonate de Na ? Ce point reste encore à préciser.

En résumé :

1° Le tétranitrométhane réagit très facilement au contact du sulfite de soude en solution aqueuse;

2° La réaction semble s'effectuer en deux phases : A) formation de trinitrométhane-sulfonate de Na; B) hydrolyse de ce produit avec formation du sel de Na du trinitrométhane.

Action sur la trinitrobenzine.

La trinitrobenzine se dissout à froid dans les solutions étendues de sulfite de soude. Ces solutions, colorées eu rouge intense, ne contiennent pas un dérivé sulfoné mais un produit d'addition. En détruisant le sulfite par acidification ou oxydation (iode ou eau oxygénée) *on régénère la trinitrobenzine inaltérée.* Nous reviendrons plus loin sur cette réaction.

Action sur les produits d'oxydation.

Les solutions étendues de sulfite de soude dissolvent facilement les produits d'oxydation qui existent dans la tolite brute.

Les sels de plomb bruns, explosifs, presque insoluble dans l'eau se dissolvent facilement dans les solutions étendues de sulfite. Ces solutions peuvent donc être utilisées avec avantages pour les lavages des serpentins en plomb recouvert de ces sels.

Action du sulfite sur les autres impuretés de la tolite.

Les solutions étendues de sulfite de soude sont, à froid, sans action sur les dérivés dinitrés du toluène et sur la binitrobenzine. Nous verrons, d'autre part, qu'elles ne réagissent pas sur le trinitrométaxylène. Ces impuretés, si elles existent dans la tolite, ne sont donc pas éliminées par le traitement au sulfite.

Action du sulfite de soude sur la tolite pure.

Il est important de remarquer que le sulfite de soude n'est pas sans action sur le trinitrotoluène pur.

Nous avons vu que la trinitrobenzine donnait naissance, au contact des solutions de sulfite de soude, à un produit d'addition soluble dans l'eau. Le trinitrotoluène réagit d'une façon analogue, mais le composé d'addition formé *n'est stable qu'en solution sulfitique concentrée.* En diluant la solution on reprécipite à l'état pur la plus grande partie du trinitrotoluène. Les solutions étendues de sulfite ne dissolvent donc que de faibles quantités de trinitrotoluène.

La solubilité de la tolite pure dans les solutions de sulfite de soude est démontrée par les expériences suivantes :

1° 30 gr. de tolite pure (point de solidification 80°,1) sont traités 1 h. par 100 cmc. solution à 3 0/0 sulfite anhydre. La solution

filtrée précipite faiblement par dilution. La tolite insoluble est lavée, séchée et pesée. Poids 29gr,7, perte 0gr,3;

2° 30 gr. de tolite pure sont traités dans les mêmes conditions par 100 cmc. d'une solution à 6 0/0 sulfite anhydre. Le filtrat se trouble fortement par dilution. Poids de la tolite récupérée 29gr,4, perte 0gr,6;

3° 30 gr. de tolite pure sont traités par 100 cmc. d'une solution à 12 0/0 sulfite anhydre pendant *12 heures*, le filtrat précipite très fortement par dilution. Poids de la tolite récupérée 27gr,7, perte 2gr,3.

La tolite lavée contient quelques points rouges dus à la pénétration du sulfite à l'intérieur des grains; mais son point de solidification est de 80°,5. Ce long traitement par du sulfite concentré n'a donc en rien altéré la tolite.

La formation avec le sulfite de soude de produits d'addition fortement colorés, solubles dans l'eau, *semble une réaction générale des dérivés trinitrés symétriques* et parait en rapport avec la sensibilité de ces produits vis-à-vis de la soude caustique aqueuse, le sulfite de soude paraissant solubiliser un sel sodique coloré tout d'abord formé. Il est intéressant de noter que l'introduction de groupes CH^3 dans la molécule s'oppose à cette réaction, comme on peut en juger par le tableau suivant :

Trinitrobenzine symétrique. — Forte réaction à la soude aqueuse, très grande solubilité dans le sulfite de soude, dérivé d'addition stable même en solution diluée (1).

Trinitrotoluène symétrique. — Réaction plus faible avec NaOH, faible solubilité dans les solutions de sulfite, dérivé d'addition se dissocie par dilution.

Trinitrométaxylène symétrique. — Ne réagit presque plus avec la soude aqueuse mais seulement avec la soude alcoolique. Pas de réaction avec les solutions de sulfite de soude.

Trinitromésytilène. — Ne réagit même plus avec la soude alcoolique. Pas de réaction avec les solutions de sulfite de soude.

On voit qu'il est possible de séparer un mélange de trinitrobenzine, trinitrotoluène et trinitrométaxylène en le traitant d'abord par une solution étendue de sulfite, ce qui dissout la trinitrobenzine et des traces de trinitrotoluène, puis par des solutions concentrées de sulfite pour éliminer le trinitrotoluène que l'on récupère par dilution. Le trinitrométaxylène reste comme résidu insoluble.

Résultats obtenus dans le traitement des tolites industrielles.

A titre d'indication nous donnerons les variations du point de solidification observées en traitant, dans différentes conditions, divers échantillons de tolites industrielles brutes (n'ayant subies que des lavages à l'eau chaude).

(1) Les solutions contenant les produits d'addition de la trinitrobenzine et du trinitrotoluène paraissent se modifier à la longue, sans doute par suite de la transformation du dérivé d'addition en dérivé sulfoné.

Echantillon n° 1. — Tolite fabriquée à l'usine de Saint-Fons. Point de solidification 77°1; produit pulvérisé mais non tamisé.

Après traitement de 1 h. par une solution à 3 0/0 de sulfite anhydre. Point de solidification 79°,85.

Après traitement de 1 h. par une solution à 6 0/0 de sulfite anhydre. Point de solidification 80°.

Après traitement de 16 h. par une solution à 3 0/0 de sulfite anhydre. Point de solidification 80°,1.

Le produit traité 1 h. par la solution à 6 0/0 a été fondu, pulvérisé à nouveau et traité 1 h. par une solution à 3 0/0 de sulfite anhydre. Point de solidification du produit obtenu 80°,2.

Cette tolite garde, après le traitement au sulfite, une légère teinte saumon.

Echantillon n° 2. — Tolite fabriquée à Saint-Chamas. Point de solidification 78°,3.

Après traitement de 1 h. par une solution à 3 0/0 de sulfite anhydre. P. S. = 80°,2.

Après traitement de 1 h. par une solution à 6 0/0 de sulfite anhydre. P. S. = 80°,2.

Après traitement de 16 h. par une solution à 3 0/0 de sulfite anhydre. P. S. = 80°,25.

Le produit traité 1 h. par la solution à 6 0/0 a été fondu, pulvérisé à nouveau et traité 1 h. par une solution à 3 0/0 de sulfite anhydre. P. S. = 80°,35.

La tolite obtenue est blanche.

La tolite pure obtenue par cristallisation dans l'alcool a un point de solidification de 80°,4. La tolite obtenue par traitement au sulfite n'est donc pas aussi pure que celle obtenue par cristallisation dans l'alcool. Le degré de pureté atteint paraît cependant suffisant pour la plupart des applications.

On remarquera que les points de solidification obtenus dans ces essais sont nettement plus élevés que ceux atteints dans les expériences citées plus haut, expériences dans lesquelles on opérait sur des mélanges de tolite pure et de tolites dissymétriques préparés au laboratoire. Dans ces derniers essais le mélange ayant un point de solidification de 78°,5, un traitement de 1 h. avec une solution titrant 3 0/0 sulfite de fournissait qu'une tolite ayant un point de solidification de 79°,5.

Nous avons recherché l'origine de cette curieuse différence et l'avons trouvé dans l'*hétérogénéité des tolites industrielles*. Nous avons, en effet, constaté que dans ces tolites les dérivés dissymétriques ne sont nullement répartis d'une façon régulière dans toute la masse. Cette hétérogénéité a son origine dans une séparation qui s'effectue lors de la solidification lente du produit.

En refroidissant lentement 500 gr. de tolite brute en provenance de Saint-Chamas (point de solidification 78°,5) et éliminant avant complet refroidissement la partie centrale liquide, nous avons constaté que les aiguilles formées avaient pour point de solidification 79°,5. Il y a donc eu séparation de tolite relativement pure et formation d'un véritable eutectique riche en tolite dissymétrique.

Cette non homogénéité de la tolite brute peut se démontrer par une expérience fort simple. Si on pulvérise sur un tamis cette tolite, l'eutectique plus friable passe en premier et le résidu non tamisé est plus pur que la fraction tamisée. En traitant de cette manière 40 gr. de tolite brute de Saint-Fous (point de solidification 77°,7) nous avons obtenu 30 gr. de produit tamisé ayant un point de solidification de 77°,2 et 10 gr. de résidu ayant comme point de solidification 78°,8. La séparation est donc très nette.

Cette formation d'un eutectique explique les différences observées dans l'action du sulfite de soude sur diverses tolites industrielles. Il semble que l'eutectique, peut-être parce qu'il se désagrège, soit assez facilement attaqué par le sulfite.

Dans les mélanges synthétiques préparés au laboratoire, le refroidissement étant très rapide, les tolites dissymétriques se trouvent disséminées dans toute la masse et soustraites ainsi, en partie, à l'action du sulfite.

De ce qui précède, il résulte qu'une tolite brute se purifiant facilement au sulfite, fondue, refroidie rapidement puis pulvérisée doit se purifier plus lentement.

C'est ce qui résulte des expériences suivantes :

1° 35 gr. de tolite brute, Saint-Fons (point de solidification 77°,1 sont pulvérisés au mortier et traités 1 h. 1/2 par une solution de sulfite à 3 0/0. Point de solidification du produit obtenu 80°;

2° Traitement dans les mêmes conditions sur 35 gr. du même échantillon fondu et pulvérisé au mortier. Point de solidification du produit obtenu 78°,9.

Cette différence n'est pas due à une pulvérisation moins parfaite de la tolite traitée dans l'expérience n° 2. En effet, la tolite Saint-Fons tout venant, *non pulvérisée* (poudre grossière) traitée dans les mêmes conditions donne un produit ayant pour point de solidification 79°,4.

Dans le procédé consistant à granuler la tolite en la coulant dans l'eau froide, l'eutectique ne peut se séparer; aussi la tolite ainsi obtenue est-elle plus difficile à purifier par le sulfite que la tolite refroidie lentement.

Pour obtenir l'efficacité maximum du traitement au sulfite il faut donc employer une tolite lentement refroidie, dans laquelle a pu se former un véritable eutectique riche en dérivés dissymétriques et en impuretés.

Utilisation analytique de la réaction au sulfite.

Nous avons utilisé la réaction du sulfite de soude sur les dérivés trinitrés :

A. Pour effectuer une détermination approximative du taux de tolites dissymétriques contenu dans les tolites brutes;

B. Pour effectuer des séparations et dosages approximatifs sur des mélanges de di- et trinitroxylènes obtenus par nitration des xylènes brutes.

A. On peut effectuer un dosage approximatif des tolites dissymétriques dans les tolites brutes, en se basant sur l'action différente du sulfite de soude sur la tolite symétrique et sur les tolites dissymétriques.

La perte de poids de la tolite traitée ne donne aucune indication précise puisque cette perte est due, partiellement, à la disparition d'autres impuretés et à la dissolution d'une fraction de la tolite symétrique.

La méthode que nous avons étudiée repose sur les remarques suivantes :

1° Le sulfite de soude peut être titré en solution bicarbonatée par une solution d'iode avec une précision qui n'est pas très grande, mais suffisante dans le cas considéré (un sulfite de soude trouvé à 100 0/0 par titrage en solution acide, méthode exacte, titre 94 0/0 en solution bicarbonatée);

2° Dans les produits d'addition formés par l'action du sulfite de soude sur la trinitrobenzine et la tolite, le sulfite de soude peut être titré par une solution d'iode comme s'il était libre. Le dérivé trinitré mis en liberté se précipite;

3° Les dérivés dinitrosulfonés formés à partir du β et du γ trinitrotoluène ne réagissent pas sur l'iode d'une façon sensible, tout au moins en opérant comme nous l'indiquons ci-dessous;

4° Le nitrite de soude formé par l'action du sulfite sur le β et γ-trinitrotoluène ne réagit pas sur l'iode en solution alcaline (bicarbonaté).

Si donc une tolite O, préalablement lavée au bicarbonate pour éliminer les produits d'oxydation, est mise en contact avec une solution titrée de sulfite, un dosage à l'iode exécuté sur le filtrat indiquera le poids de sulfite fixé par les tolites dissymétriques et par suite la proportion de ces produits dans la tolite analysée.

Causes d'erreurs dans l'application de la méthode.

1° Le nitrite de soude formé dans la réaction tolite dissymétrique + sulfite Na tend à abaisser le titre apparent en sulfite, sans doute par suite d'une légère décomposition sous l'action de l'acide iodhydrique, malgré la présence d'un grand excès de bicarbonate de soude.

2° Le produit d'addition tolite symétrique + sulfite Na a tendance à se transformer en dérivé sulfoné. Cette transformation est favorisée par une élévation de température, une agitation énergique semble agir dans le même sens.

3° Les solutions diluées de sulfite s'oxydent très rapidement au contact de l'air. (Le titre de 100 cmc. d'une solution à 3 0/0 de sulfite anhydre, conservée en vase ouvert, s'est abaissé de 50 0/0 en 12 heures.)

La première cause peut être négligée. On supprime en grande partie les deux autres en effectuant les dosages comparativement avec un type sulfite de soude + tolite symétrique pure.

Mode opératoire.

On opère sur 20 gr. tolite finement pulvérisée et tamisée que l'on introduit dans une fiole conique avec 30 cmc. d'une solution de sulfite titrant environ 3 0/0 de sulfite anhydre. On bouche la fiole, agite vigoureusement pour assurer le contact et laisse reposer 1 h. en agitant de nouveau après 1/2 h. de repos. (Ne pas prolonger l'agitation qui semble favoriser la transformation du produit d'addition de la tolite en dérivé sulfoné.)

On filtre, prélève 5 cmc. du filtrat et titre avec une solution d'iode 1/10 N. Il est inutile d'employer l'empois d'amidon, le virage est très nettement indiqué par la décoloration de la solution (décomposition des produits d'addition colorés) et la coloration obtenue avec le plus léger excès de la solution d'iode.

On peut également prendre comme indicateur une goutte de tétrachlorure de carbone se colorant en violet, avec la moindre trace d'iode libre. Si le type absorbe N cmc. et l'essai *n* cmc. la différence N-*n* correspond au sulfite fixé par les tolites dissymétriques.

1 cmc. de la solution d'iode = 0gr,0063 sulfite ou 0g,01135 trinitrotoluènes dissymétriques.

Nous avons, par cette méthode, trouvé dans les tolites brutes industrielles des taux de tolites dissymétriques variant de 2 à 4 0/0. Ces variations ont peut-être pour origine le fait que les vieux acides qui dissolvent des tolites dissymétriques sont réutilisés pour de nouvelles nitrations.

B. *Utilisation de la réaction au sulfite pour la séparation et le dosage approximatifs de dérivés trinitrés du xylène.*

Nous avons déjà signalé la remarquable insensibilité du trinitrométaxylène vis-à-vis du sulfite de soude. Ce dérivé trinitré résiste même à un chauffage à 70° avec des solutions étendues de sulfite.

Il n'en est pas de même des dérivés trinitré de l'ortho et du paraxylène :

CH^3, CH^3, NO^2, NO^2, NO^2	CH^3, NO^2, CH^3, NO^2, NO^2	CH^3, NO^2, NO^2, NO^2, CH^3

qui, possédant tous deux groupements nitrés en ortho, doivent réagir sur le sulfite.

En fait, en traitant à chaud par des solutions étendues de sulfite un mélange de dérivés trinitrés, préparé en nitrant avec un sulfonitrique fort du xylène brut, nous avons obtenu du trinitrométaxylène pur (1).

On peut même utiliser la réaction au sulfite pour l'analyse

(1) Proportions : 20 gr. de xylite, 8 gr. de sulfite anhydre, 100 cmc. d'eau. Chauffage de 5 h. 1/2 à 70°.

approximative de mélanges encore plus complexes renfermant des dérivés di- et trinitrés de l'ortho et du paraxylène et du trinitrometaxylène. Un premier traitement au sulfite permet de déterminer approximativement la teneur en dérivés trinitrés de l'ortho et du para xylène. Le résidu insoluble est traité par l'alcool qui dissout les dérivés dinitrés. Le trinitrométaxylène pur reste comme résidu.

Cette méthode a été utilisée, pendant la guerre, pour la caractérisation de mélanges (xylites) obtenus par nitration de xylènes bruts. Sans avoir de prétention à une grande exactitude, elle permet de différencier et de classer ces mélanges dont la complexité est très grande et, pour cette raison, nous avons cru intéressant de la signaler.

N° 42. — Hydratation catalytique des bases de Schiff; par M. A. MAILHE.

(1.2.1924.)

J'ai montré antérieurement que les bases de Schiff s'hydrogènent facilement en milieu liquide, au contact de nickel divisé maintenu en suspension dans la masse par une agitation continue (1). Elles se transforment en amines secondaires.

Lorsqu'on essaie d'effectuer l'hydrogénation sur les vapeurs de ces corps, on obtient un résultat de même nature. Mais, en raison de la température élevée de l'opération, il se produit une réaction secondaire due au dédoublement partiel de la base de Schiff à l'endroit de la double liaison. Les résidus libérés sont hydrogénés au contact du nickel (2).

Enfin, la décomposition catalytique des bases de Schiff, effectuée sur du nickel chauffé à 400-440°, conduit également à une scission de la molécule avec production d'amine et de nitrile (3).

Les bases de Schiff se produisant directement à froid par simple action d'une amine primaire sur une aldéhyde, il était intéressant de voir si l'hydratation de ces bases pourrait conduire à la réaction inverse et régénérer les deux constituants primitifs.

Lorsqu'on dirige des vapeurs de *benzylidène-aniline*, $C^6H^5CH{=}NC^6H^5$ et de la vapeur d'eau sur de la thorine chauffée à 400°, on condense un liquide que l'on sépare facilement de l'eau, par décantation. Soumis à la rectification, les premières portions présentent l'odeur de l'essence d'amandes amères et rougissent immédiatement le réactif de Caro. Elles fournissent, en outre, la réaction de la mauvéine et donnent du sulfate d'aniline cristallisé lorsqu'on les additionne d'un peu d'acide sulfurique.

Ces résultats montrent que la benzylidène-aniline a été hydrolysée catalytiquement suivant la réaction :

$$C^6H^5CH{=}N.C^6H^5 + H^2O = C^6H^5COH + C^6H^5NH^2$$

(1) *C. R.*, t. **172**, p. 280.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **25**, p. 321.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **27**, p. 229.

La *benzylidène-orthotoluidine*, $C^6H^5CH{=}N.C^6H^4CH^3$, qui bout à 313-314° à la pression ordinaire, s'hydrate dans les mêmes conditions que la base précédente en régénérant de l'aldéhyde benzoïque et de l'orthotoluidine :

$$C^6H^5CH{=}N.C^6H^4CH^3 + H^2O = C^6H^5COH + C^6H^4\begin{cases}CH^3 & (1)\\ NH^2 & (2)\end{cases}$$

Dans ces deux expériences, une grande partie de la base primitive est restée inchangée en raison de la vitesse avec laquelle elle a été entraînée par la vapeur d'eau sur le catalyseur.

La thorine étant un catalyseur déshydratant des alcools, j'ai pensé que l'eau formée dans cette réaction produirait un résultat identique au précédent lorsqu'on ferait réagir ces alcools sur les bases de Schiff. Mais il y avait lieu d'envisager également la production d'une réaction secondaire due à l'alcoylation de l'amine phénolique libérée. L'expérience a confirmé cette manière de voir.

La *benzylidène-aniline*, cristallisée, bouillant à 310° et fondant à 54°, a été dissoute à froid dans 4 fois son volume d'alcool méthylique. Les vapeurs de ce mélange dirigées sur de la thorine chauffée à 400°, ont fourni un dégagement d'oxyde de méthyle et un produit homogène qui s'est condensé. Traité par l'eau, il se sépare une huile jaune qui est soumise à la rectification.

Entre 170° et 210°, il passe environ 1/3 du liquide. Les premières portions ont l'odeur de l'essence d'amandes amères et rougissent le réactif de Caro ; ce sont les caractères de l'aldéhyde benzoïque. En outre, quelques gouttes mises en suspension dans l'eau, donnent par le chlorure de chaux, la réaction de la mauvéine. Il s'est donc formé de l'aniline. Mais si on traite toute l'huile jaune par de l'acide sulfurique dilué de 4 fois son volume d'eau, il surnage un liquide à odeur forte. Après décantation et neutralisation à la soude, il bout à 192°. C'est la *diméthylaniline*.

La benzylidène-aniline s'est hydratée normalement au contact de thorine en présence d'alcool méthylique, en régénérant l'aldéhyde benzoïque et l'aniline qui s'est méthylée immédiatement :

$$C^6H^5CH{=}NC^6H^5 + 2CH^3OH = C^6H^5COH + C^6H^5N(CH^3)^2 + H^2O$$

L'action de l'alcool éthylique en excès sur la benzylidène-aniline en présence de thorine conduit à un résultat identique au précédent. L'alcool est partiellement dédoublé en éthylène et eau. Celle-ci, hydrate la base de Schiff en donnant la benzaldéhyde et l'aniline dont l'éthylation a eu lieu aussitôt. Finalement, dans les produits de la réaction on trouve l'aldéhyde benzoïque, des traces d'aniline et une quantité importante de diéthylaniline. Une partie de la base de Schiff primitive n'a pas été décomposée. On la retrouve dans les queues de distillation, mélangée à une petite quantité de produits de condensation analogues à ceux que nous avons rencontrés avec M. de Godon dans l'éthylation ou la méthylation directes de l'aniline.

L'alcool propylique réagissant à 400° sur la benzylidène-aniline en présence de thorine, fournit une simple hydratation de la base en même temps que du propylène se dégage en abondance.

Dans les produits de la catalyse, on trouve du propanol non décomposé, de l'aldéhyde benzoïque, de l'aniline et une partie de la base de Schiff qui n'a pas été transformée. L'alcoylation de l'aniline n'a pas lieu, ce qui est conforme aux résultats antérieurs que nous avions trouvé avec M. de Godon.

La *benzylidène-orthotoluidine*, réagit comme la benzylidène-aniline en présence des divers alcools, lorsqu'on oppose leurs vapeurs à celles de la base au contact de thorine à 400°.

Avec l'alcool méthylique, on obtient un mélange d'aldéhyde benzoïque, d'orthotoluidine et de diméthyltoluidine qui se sépare facilement de l'huile rectifiée avant 210°, lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique additionnée de 4 fois son volume d'eau. Elle bout à 183-185°.

En présence d'alcool ordinaire à 95°, la benzylidène-orthotoluidine conduit également à la diéthylorthotoluidine, mélangée d'un peu de dérivé méthylé, en même temps qu'il se forme un peu d'orthotoluidine et de l'aldéhyde benzoïque décelée par son odeur et par le réactif de Caro.

L'alcool propylique n'a fourni que les produits réguliers de l'hydratation de la benzylidène-orthotoluidine, sans formation d'orthotoluidine propylée.

L'alumine étant un catalyseur déshydratant des alcools au même titre que la thorine, devait se comporter d'une manière identique dans l'hydratation des bases de Schiff. D'autre part, comme son aptitude à donner des bases alcoylées est plus accentuée qu'avec la thorine, il devenait vraisemblable que les proportions de ces dernières seraient plus importantes. C'est effectivement ce que nous avons constaté avec la *benzylidène-paratoluidine*. Cette base que l'on prépare très facilement en fondant la paratoluidine et y ajoutant ensuite la quantité équimoléculaire d'aldéhyde benzoïque, est un liquide jaune qui bout entièrement à 320° et cristallise par refroidissement en gros prismes fondant à 35°.

En la dissolvant dans 5 fois son volume d'alcool méthylique, puis catalysant les vapeurs sur de l'alumine légère chauffée à 400°, on recueille une huile jaune qui se sépare de l'alcool-eau. Cette huile rectifiée est formée surtout de diméthyltoluidine para, insoluble dans l'acide sulfurique dilué. On ne trouve que de faibles traces de paratoluidine. Dans les têtes de distillation, allant de 170 à 180°, le réactif de Caro produit la couleur rouge caractéristique de l'aldéhyde. L'odeur d'essence d'amandes amères y est manifeste.

Dans les mêmes conditions, l'alcool ordinaire réagissant sur la benzylidène-paratoluidine, fournit une hydratation de cette base avec production prépondérante de diéthyl-paratoluidine distillant entre 227-230° Par contre, l'alcool propylique régénère la paratoluidine que l'on reforme à l'état cristallisé en la reprenant par un peu d'éther.

En résumé, les bases de Schiff s'hydrolysent facilement sous l'action de l'eau ou des alcools, au contact des catalyseurs déshydratants tels que l'alumine ou la thorine. L'aldéhyde et l'amine phénolique sont régénérées. Mais cette dernière au contact des alcools méthylique et éthylique donne la base alcoylée correspondante.

N° 43. — Colorants azoïques du méthyléthylbenzène, par M. Alphonse MAILHE.

(1.2.1924.)

J'ai montré antérieurement (1) que la nitration directe du méthyl$_1$-éthyl$_3$-benzène, $C^6H^4<^{CH^3}_{C^2H^5}$, qui bout à 156°, conduit au dérivé mononitré en position 6. Sa réduction conduit à la méthyléthylaniline, bouillant à 228-229°. Cette amine se laisse diazoter facilement par action du nitrite de soude en milieu chlorhydrique.

La condensation de ce diazo avec une solution de *phénate de soude* conduit à l'azoïque :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ C^2H^5 & (3)\\ N{=}NC^6H^4OH & (6)\end{cases}$$

qui se précipite sous forme d'une poudre brune, soluble en jaune dans l'alcool. La solution vire au rouge par l'acide sulfurique concentré et par la soude. L'addition d'eau à la solution obtenue par la soude, la ramène au jaune.

Avec le *naphtol-β*, en solution dans la soude, le diazo conduit au colorant azoïque :

$$(CH^3)_1.(C^2H^5)_3.C^6H^3N{=}N.C^{10}H^6OH$$

qui forme une poudre rouge, soluble en rouge carmin dans l'alcool. Cette solution vire au rouge sang par addition d'acide sulfurique et au rouge brique par les alcalis dilués.

La *β-naphtylamine* se condense avec le diazo de la méthyléthylaniline, en donnant l'azoïque :

$$(CH^3)_1\ (C^2H^5)_3.C^6H^3N{=}N.C^{10}H^6NH^2$$

qui constitue une poudre marron, soluble en jaune rouge dans l'alcool. L'addition d'acide sulfurique fournit une coloration rouge intense, qui se transforme en rouge cerise par une légère dilution et en jaune faible par un excès d'eau.

Par action de la soude diluée, on obtient une coloration jaune.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 713.

L'*α-naphtylamine*, forme un azo, qui se précipite en une masse verte, soluble en rouge violet dans l'alcool. Cette solution donne un violet pur intense par l'acide sulfurique concentré; par dilution elle est ramenée au rouge violacé. La soude diluée fait virer au rouge brique la solution alcoolique : un excès d'eau ne détruit pas la couleur.

La *diméthylaniline*, condensée avec le diazo de la méthyléthylaniline, forme une poudre brune, soluble en brun verdâtre dans l'alcool. Cette solution additionnée de soude diluée passe au jaune vert.

L'acide *β-naphtolmonosulfonique*, ou *acide de Schäffer*, se condense également avec facilité en donnant un précipité brun foncé, qui teint la soie en marron :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ N=N.C^{10}H^5 \begin{cases} OH & (2) \\ SO^3H & (6) \end{cases} \end{cases}$$

L'*acide R* copulé avec le diazoïque de la méthyléthylaniline, donne un précipité rouge, soluble en rouge dans l'eau, non modifié par addition de soude et passant au violet rouge par l'acide sulfu-

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ N=NC^{10}H^4 \begin{cases} (SO^3H)^2 & (3.6) \\ OH & (2) \end{cases} \end{cases} \quad \text{(I)} \qquad C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ N=NC^{10}H^5 \begin{cases} OH & (2) \\ SO^3H & (8) \end{cases} \end{cases} \quad \text{(II)}$$

rique. Cet azo (I) teint directement la soie en un ponceau qui est stable vis-à-vis du savon.

La copulation de l'*acide crocéique* fournit une poudre marron qui est soluble dans l'alcool en rouge acajou. L'addition d'eau en précipite une poudre rouge brique. Ce colorant (II) teint la soie en marron. Par action de l'*acide G*, sur le diazo, on obtient une poudre jaune foncé qui teint la soie en marron. La solution dans l'alcool est précipitée par l'eau en rouge brique (III). Enfin, l'*acide H* se

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ N=NC^{10}H^4 \begin{cases} OH & (2) \\ SO^3H & (6) \\ SO^3H & (8) \end{cases} \end{cases} \quad \text{(III)} \qquad C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ N=NC^{10}H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ SO^3H & (3) \\ SO^3H & (5) \\ NH^2 & (8) \end{cases} \end{cases} \quad \text{(IV)}$$

copule avec la méthyléthylaniline diazotée en fournissant un colorant rouge écarlate (IV). En solution aqueuse, il teint la soie en un beau rouge ponceau qui est très résistant au savon.

Ces quelques exemples montrent que la méthyl$_1$-éthyl$_3$-aniline$_6$ se comporte pour la préparation des colorants azoïques d'une manière rigoureusement identique aux toluidines et xylidines.

N° 44. — Sur l'action du chlorure de triphénylméthyle sur le groupement sulfhydrile libre, par **Einar BIILMANN** et **N. V. DUE.**

(25.1.1924.)

PARTIE GÉNÉRALE.

Il y a quinze ans que l'un de nous a étudié l'action des halogénures organiques de la formule XR (X = halogène, R = $-CH^2.COOH$, $-CH^2.CH^2.COOH$ ou $-CH(C^6H^5)^2$) sur des dérivés xanthogéniques tels que l'acide xanthogène-acétique, $C^2H^5O.CS.S.CH^2.COOH$ et l'acide xanthogène-β-propionique $C^2H^5O.CS.S.CH^2.CH^2COOH$ (1). Par ces recherches il fut démontré que l'on obtient des dérivés de l'acide dithiolcarbonique $CS{SH \atop SH}$ alors que l'on est parti des dérivés de l'acide thionthiolcarbonique $CS{OH \atop SH}$. Si, par exemple, on fait réagir du bromure de diphénylméthyle avec l'acide xanthogène-acétique on obtient l'acide diphénylméthyl-dithiolcarbonatoacétique, réaction qui s'exprime par le schéma :

$$C{\diagup O.C^2H^5 \atop {=S \atop \diagdown S.CH^2COOH}} + Br.CH(C^6H^5)^2 \longrightarrow C{\diagup O \atop {-S.CH(C^6H^5)^2 \atop \diagdown S.CH^2.COOH}} + C^2H^5.Br$$

Si l'on fait réagir le bromure de diphénylméthyle sur le xanthogénate de potassium on n'arrive pas au xanthogénate de diphénylméthyle, mais l'éther-sel prévu, qui doit être supposé formé comme un produit intermédiaire de la réaction globale, réagit avec du bromure de diphénylméthyle en formant le dithiolcarbonate de diphénylméthyle :

$$C{\diagup OC^2H^5 \atop {=S \atop \diagdown SK}} + 2Br.CH(C^6H^5)^2 \longrightarrow C{\diagup O \atop {-S.CH(C^6H^5)^2 \atop \diagdown S.CH(C^6H^5)^2}} + {C^2H^5.Br \atop KBr}$$

La formation du dithiolcarbonate de diphénylméthyle a lieu même si l'on se sert d'un grand excès du xanthogénate de potassium.

Dans le dit mémoire, ces réactions furent appliquées à une discussion de la constitution des thiamides. On sait que les thiamides réagissent avec les halogénures d'alcoyle en formant des dérivés de thiolimides $R.C{\lessgtr NH \atop SH}$, et par suite de cette réaction on a supposé une tautomérie chez les thiamides, auxquelles on attribue alors les deux constitutions $R.C{\lessgtr S \atop NH^2}$ et $R.C{\lessgtr SH \atop NH}$, de façon que ce soit exclusivement dans la dernière de ces formes que les thiamides réagissent avec les halogénures d'alcoyles. On observe que

(1) *Lieb. Ann.*, 1909, t. 364, p. 314.

les réactions mentionnées plus haut s'opèrent sur des composés sulfurés qui ne présentent point la possibilité d'une tautomérie, parce qu'il n'y a point d'atomes mobiles d'hydrogène dans les molécules en question. Or, il faut supposer que la fixation du groupement $-CH(C^6H^5)^2$ au soufre n'est pas due à la présence d'un groupement sulfhydrile, mais que c'est le groupement $>C=S$ qui, — grâce à la double liaison entre C et S, — se combine avec le bromure de diphénylméthyle en formant un produit d'addition instable, qui se dédouble instantanément en formant le dérivé de l'acide dithiolcarbonique, conformément au schéma :

$$C\begin{cases}OC^2H^5\\Br\\S.CH(C^6H^5)^2\\S.CH^2.COOH\end{cases} \rightarrow C\begin{cases}=O\\-S.CH(C^6H^5)^2\\S.CH^2.COOH\end{cases} + Br.C^2H^5$$

et d'une manière analogue si l'on emploie l'acide bromacétique ou l'acide β-iodopropionique au lieu du bromure de diphénylméthyle.

Maintenant, nous avons d'abord étudié l'action du bromure de *tri*phénylméthyle sur l'acide xanthogène-acétique et nous avons attendu une réaction analogue à celle qui se manifeste dans le cas du bromure de *di*phénylméthyle. Mais nous n'avons pas pu constater la formation du composé $C\begin{cases}=O\\-S-C(C^6H^5)^3\\S-CH^2.COOH\end{cases}$. Il faut bien supposer que ce composé soit le produit immédiat de la réaction, mais qu'il se scinde rapidement. Car les seules produits tangibles de la réaction sont du sulfure de carbonyle COS, du bromure d'éthyle et de l'acide triphénylméthylthioglycolique, conformément au schéma :

$$C\begin{cases}OC^2H^5\\=S\\S.CH^2.COOH\end{cases} + Br.C(C^6H^5)^3 \rightarrow C\begin{cases}=O\\-S.C(C^6H^5)^3\\S.CH^2.COOH\end{cases} + Br.C^2H^5$$

$$\rightarrow C\begin{cases}O\\S\end{cases} + S\begin{cases}C(C^6H^5)^3\\CH^2.COOH\end{cases} + Br.C^2H^5$$

Nous avons alors préparé l'acide triphénylméthylthioglycolique par l'action du bromure et du chlorure de triphénylméthyle sur l'acide thioglycolique, et, cette réaction s'opéraut bien, nous avons étudié l'action du chlorure de triphénylméthyle sur une série de composés contenant le groupement sulfhydrile *libre*. C'est ainsi que nous avons préparé les corps suivants :

Ac. triphénylméthylthioglycolique .... $(C^6H^5)^3C.S.CH^2.COOH$
Ac. triphénylméthylthiolactique....... $(C^6H^5)^3C.S.CH(CH^3).COOH$
Ac. triphénylméthylthiohydracrylique. $(C^6H^5)^3C.S.CH^2.CH^2.COOH$
Ac. triphénylméthylthiomalique....... $(C^6H^5)^3C.S.CH(CH^2.COOH).COOH$

en partant du chlorure de triphénylméthyle et des acides thioglycolique, thiolactique, thiohydracrylique et thiomalique préparés à l'état très pur suivant les méthodes indiquées par Biilmann (1).

Il faut remarquer que E. v. Meyer et P. Fischer (2) ont déjà, en 1910, étudié l'action du chlorure de triphénylméthyle sur deux mercaptans, l'éthylmercaptan et le phénylmercaptan. Nous avons répété ces essais et constaté que les rendements, dont les dits auteurs n'indiquent rien, sont bien satisfaisants. Nous avons encore fait réagir le chlorure de triphénylméthyle sur l'acide thiolbenzoïque $C^6H^5.CO.SH$, l'acide rhodanique $HS.CN$ et l'acide xanthogénique $C^2H^5O.CS.SH$, et nous avons trouvé, que ces acides *à l'état libre* réagissent volontiers avec du chlorure triphénylméthyle en formant des éthers sels des dits acides. Par cette réaction nous avons obtenu les corps suivants :

Xanthogénate de triphénylméthyle $C^2H^5OCS.S.C(C^6H^5)^3$;
Rhodanure de triphénylméthyle $NCS.C(C^6H^5)^3$;
Thiolbenzoate de triphénylméthyle $C^6H^5.CO.S.C(C^6H^5)^3$.

Partie expérimentale.

1° *Acide triphénylthiométhylglycolique.*— On dissout 4gr,60 d'acide thioglycolique dans 35 cc. de toluène sec et on ajoute 13gr,95 de chlorure de triphénylméthyle. La réaction s'effectue à température ordinaire avec dégagement de chaleur et de gaz chlorhydrique. Au fur et à mesure que le chlorure de triphénylméthyle se dissout il se précipite un corps blanc. A la fin, le mélange est chauffé à l'ébullition pour finir la réaction et dissoudre la substance précipitée. La solution jaune est laissée refroidir lentement, et l'acide triphénylméthylthioglycolique se sépare en cristaux blancs, qui sont essorés à la trompe, lavés avec du toluène et séchés dans le vide en présence de paraffine. Rendement 13gr,1, c'est-à-dire, 78,4 0/0 de la théorie.

Le point de fusion du produit brut était de 162-163°. 4 gr. de ce produit furent recristallisés par dissolution dans 40 cc. d'alcool chaud et refroidissement de la solution. Rendement 3gr,3, de point de fusion 162°,5-163°.

Analyse. —Subst., 0gr,1083, CO^2, 0gr,2987; H^2O, 0gr,0506. — Subst., 0gr,1712; $BaSO^4$, 0gr,1175 (Carius).— Calculé pour $C^{21}H^{18}O^2S$: C 0/0, 75,40; H 0/0, 5,43; S 0/0, 9,60. — Trouvé : C 0/0, 75,22; H 0/0, 5,23; S 0/0, 9,43.

L'acide triphénylméthylthioglycolique est aisément soluble dans l'éther et le benzène, même à froid, moins soluble dans le toluène qui peut servir pour sa recristallisation. L'acide n'est que peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus dans l'alcool bouillant, et la solution alcoolique se tient sursaturée pendant longtemps. De la solution alcoolique l'acide cristallise en globules pineaux formés de brillants prismes pointus. L'acide est précipité de la solution alcoolique par addition d'eau.

(1) *Lieb. Ann.*, 1905, t. **339**, p. 351; 1906, t. **348**, p. 120.
(2) *Journ. f. prak. Chem.*, 1910, t. **82**, p. 521.

Le sel sodique fut obtenu en état cristallin par l'addition d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium à une solution alcoolique de l'acide. Il est peu soluble dans l'eau mais se précipite de nouveau de la solution aqueuse par addition d'une solution assez forte d'hydroxyde de sodium. L'acide résiste à l'action d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium sans subir de décomposition même à chaud. Par l'action du brome il est dédoublé en formant de l'acide disulfidacétique et du bromure de triphénylméthyle, suivant l'équation :

$$2(C^6H^5)^3C.S.CH^2.COOH + Br^2 \rightarrow 2(C^6H^5)^3CBr + \begin{array}{l} S.CH^2.COOH \\ | \\ S.CH^2.COOH \end{array}$$

2° *Acide triphénylméthylthiolactique.* — On ajoute 4gr,25 d'acide thiolactique à une solution de 11gr,15 de chlorure de triphénylméthyle dans 20 cc. de benzène sec, chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition et laisse refroidir. L'acide triphénylméthylé se sépare en blancs cristaux microscopiques qui sont essorés à la trompe et lavés avec du benzène. Rendement 12gr,45, c'est-à-dire 89,5 0/0 de la théorie. Par recristallisation de 9 gr. du produit brut dans 30 cc. d'alcool bouillant se séparèrent, par refroidissement, 7 gr. Point de fusion 151°.

Analyse. — Subst., 0gr,1188; CO^2, 0gr,3309; H^2O, 0gr,0593; subst., 0gr,1467; $BaSO^4$, 0gr,0981. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^2S$: C 0/0, 75,81; H 0/0, 5,79; S 0/0, 9,21. — Trouvé : C 0/0, 75,96; H 0/0, 5,59; S 0/0, 9,19.

0gr,4720 subst. dissous dans 10 cc. d'alcool neutralisent 13cc,61 NaOH 0,0995 *n*. Equivalent calculé 348,2, trouvé 348,5.

La solubilité de l'acide triphénylméthylthiolactique dans l'éther, l'alcool et le benzène est relativement grande. L'acide forme aisément des solutions sursaturées et sa vitesse de cristallisation est assez faible. De la solution alcoolique l'acide se sépare en cristaux quadrangulaires.

3° *Acide triphénylméthylthiohydracrylique.* — On dissout 11gr,15 de chlorure de triphénylméthyle dans 30 cc. de benzène sec et ajoute 4gr,25 d'acide thiohydracrylique. La réaction s'opère à température ordinaire. Au bout de 10 minutes le dégagement de gaz chlorhydrique cesse et la réaction est finie. Pendant la réaction le mélange laisse déposer un précipité blanc et microcristallin, que l'on sépare par filtration et lave avec du benzène. Rendement 13gr,4, c'est-à-dire 96 0/0 de la théorie. Point de fusion 208-209°. Pour l'analyse nous avons employé une préparation recristallisée dans l'alcool.

Analyse. — Subst., 0gr,1006; CO^2, 0gr,2802; H^2O, 0gr,0495; subst., 0gr,1810; $BaSO^4$, 0gr,1201. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O^2S$: C 0/0, 75,81; H 0/0, 5,79; S 0/0, 9,21. — Trouvé : C 0/0 75,96; H 0/0, 5,51; S 0/0, 9,12.

0gr,5357 subst. dissous dans 30 cc. d'alcool neutralisent 7cc,68 NaOH 0,2-N. Equivalent. calculé 348,2; trouvé 348,8.

L'acide triphénylméthylthiohydracrylique se distingue du composé α-isomère décrit ci-dessus par son point de fusion beaucoup plus élevé et sa faible solubilité dans des solvants organiques comme l'éther, l'alcool, le benzène et le toluène. Par exemple, si l'on dissout 2gr,5 de l'acide dans 150 cc. d'alcool chaud il se sépare, par refroidissement de la solution, 2gr,1 que l'on obtient dans des plaques rhombiques, dont les angles aigus sont de 60°.

4° *Acide triphénylméthylthiomalique.* — On dissout 26gr,4 de chlorure de triphénylméthyle et 14gr,25 d'acide thiomalique dans 200 cc. d'éther sec et chauffe la solution à reflux au bain-marie pendant quelques heures. On filtre, évapore une partie de l'éther au bain-marie et laisse refroidir, essore à la trompe la substance précipitée et la lave avec de l'éther. Rendement du produit brut 36gr,3, dont 34 gr. furent recristallisés par dissolution dans 225 cc. de benzène, filtration et refroidissement du filtrat. La préparation fut séchée à 100°. Rendement 19gr,3. Le composé fond à 186-187°, se décomposant en même temps avec dégagement de produits gazeux.

Analyse. — Subst., 0gr,1648; CO^2, 0gr,4248; H^2O, 0gr,0750; subst., 0gr,1739; $BaSO^4$, 0gr,1041 (Oxydation avec Na^2O^2). — Calculé pour $C^{23}H^{20}O^4S$: C 0/0, 70,36; H 0/0, 5,14; S 0/0, 8,18. — Trouvé : C 0/0, 70,30; H 0/0, 5,09; S 0/0, 8,22.

L'équivalent fut déterminé par titration de l'acide dissous dans un mélange d'alcool et de glycérine. 0gr,2573 subst. dans 20 cc. alcool et 30 cc. glycérine neutralisent 13cc,15 0,1002 N-NaOH. Équivalent, calculé 196,1; trouvé 195,3.

L'acide triphénylméthylthiomalique est aisément soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, tandis que sa solubilité dans le benzène et le toluène est faible même à chaud. Il est presque insoluble dans l'eau, le tétrachlorure de carbone et la ligroïne. L'acide cristallise d'une solution éthérée en beaux octaèdres.

Le sel sodé fut obtenu d'une façon analogue aux sels sodés des acides décrits plus haut.

5° *Xanthogénate de triphénylméthyle.* — Ce composé fut obtenu par l'action de chlorure de triphénylméthyle sur une solution benzénique d'acide xanthogénique libre. On sait que l'acide xanthogénique n'est que très peu stable dans les circonstances ordinaires. Néanmoins nous avons réussi à préparer une solution de l'acide libre de la manière suivante. On dissout 19gr,2 de xanthogénate de potassium dans 60 cc. d'eau, y ajoute 12 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 50 cc. de benzène et agite le mélange. L'acide xanthogénique, qui n'est que très peu soluble dans l'eau, se dissout dans le benzène. La solution est séchée avec 5 gr. de chlorure de calcium pulvérisé pendant 10 minutes et, enfin, elle est filtrée. Pour la préparation du xanthogénate en question on ajoute 16gr,7 de chlorure de triphénylméthyle à la solution benzénique d'acide xanthogénique récemment préparée comme indiqué ci-dessus. La réaction s'opère à température ordinaire en dégageant du gaz chlorhydrique. Après une demi-heure l'éther-sel précipité est séparé par filtration, essoré à la trompe et lavé avec du ben-

zène. Rendement 21gr,25, c'est-à-dire 97 0/0 de la théorie par rapport au chlorure de triphénylméthyle employé.

Le point de fusion du produit brut était de 138°-138°,5. En dissolvant 2 gr. de l'éther-sel dans un mélange de 40 cc. d'éther éthylique et 10 cc. d'alcool et en évaporant lentement à température ordinaire la plupart du solvant, nous avons obtenu 1g,7 de l'éther-sel dans des cristaux jaunes assez grands, dont le point de fusion était de 139°.

Analyse. — Subst., 0gr,4071 ; CO^2, 0gr,2856 ; H^2O, 0gr,0511 ; subst., 0gr,1581 ; $BaSO^4$, 0gr,1987 (Carius, chauffage à 330° pendant 7-8 heures). — Calculé pour $C^{22}H^{20}OS^2$: C 0/0, 72,47 ; H 0/0, 5,53 ; S 0/0, 17,61. — Trouvé : C 0/0, 72,73 ; H 0/0, 5,34 ; S 0/0, 17,27.

Le xanthogénate de triphénylméthyle est aisément soluble dans l'éther et le toluène, moins soluble dans le benzène. Il se distingue des autres éthers-sels de l'acide xanthogénique en n'étant pas dédoublé par l'action d'ammoniac, qui avec les éthers-sels ordinaires de l'acide xanthogénique forme des mercaptans et du xanthogène-amide $C^2H^5O.CS.NH^2$.

6° *Thiolbenzoate de triphénylméthyle.* — Ce composé fut préparé par Wheeler (1) par l'action du rhodanure de triphénylméthyle sur l'acide thiolbenzoïque et par l'action du bromure de triphénylméthyle sur le sel potassique de l'acide thiolbenzoïque. Plus tard, Volaender et Mittag (2) l'ont obtenu en benzoylant le triphénylméthylthiocarbinol. Nous l'avons préparé par l'action du chlorure de triphénylméthyle sur l'acide thiolbenzoïque libre.

Pour la préparation d'une solution d'acide thiolbenzoïque libre, nous avons dissous 5g,5 de thiolbenzoate de potassium, $C^6H^5.COSK$, dans 30 cc. d'eau, et ajouté 30 cc. de toluène et 4 cc. d'acide chlorhydrique concentré. En agitant bien le mélange on obtient une solution toluénique jaune, qui contient l'acide thiolbenzoïque. On sèche la solution pendant 5 minutes avec 5 gr. de chlorure de calcium fondu et pulvérisé, filtre et ajoute 8g,4 de chlorure de triphénylméthyle, qui se dissout rapidement. La réaction a lieu à température ordinaire ; il se dégage de l'acide chlorhydrique gazeux et l'éther-sel commence à se précipiter. Pour achever la réaction on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure. Alors on filtre la solution chaude et laisse refroidir lentement. Le lendemain on sépare les cristaux déposés par filtration, et on les lave avec du toluène. Rendement 9g,7, c'est-à-dire 85 0/0 de la théorie. Le point de fusion du produit brut était de 186°,5-187° Recristallisée dans l'alcool la préparation fond à 187°,5-188°.

Analyse. — Subst., 0gr,1020 ; CO^2, 0gr,3065 ; H^2O, 0gr,0471 ; subst., 0gr,1414 ; $BaSO^4$, 0gr,0854. — Calculé pour $C^{26}H^{20}OS$: C 0/0, 82,06 ; H 0/0, 5,30 ; S 0/0, 8,43. — Trouvé : C 0/0, 81,95 ; H 0/0, 5,17 ; S 0/0, 8,30.

7° *Rhodanure de triphénylméthyle.* — Ce corps fut préparé, en 1884, par Elbes (3) par l'action de bromure triphénylméthyle sur le

(1) *Am. chem. Journ.*, 1901, t. **26**, p. 345.

(2) *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 3457.

(3) *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 700 ; voir aussi Wheeler, *Am. chem. Journ.*, 1901, t. **26**, p. 345.

rhodanure d'ammonium. Nous l'avons obtenu par l'action du chlorure de triphénylméthyle sur de l'acide rhodanique *libre* en employant une solution éthérée de cet acide préparée comme suit : 22g,2 de rhodanure d'ammonium furent dissous dans un mélange froid de 125 cc. d'eau et 25 cc. d'acide sulfurique concentré. On ajoute 150 cc. d'éther et agite bien, sépare la solution éthérée de la couche aqueuse, la sèche par deux fois 10 gr. de Na^2SO^4 anhydre pendant 40 minutes et filtre la solution. Par titration avec $AgNO^3$ fut trouvé que la solution était 1,64 *n* par rapport à HS.CN.

On ajoute à 75 cc. de cette solution 11gr,15 de chlorure de triphénylméthyle, qui se dissout aisément. La réaction s'opère à température ordinaire ; après une demi-heure on évapore la solution au bain-marie jusqu'à environ 30 cc. et laisse refroidir. La solution sépare des cristaux blancs de l'éther-sel, qui est lavé avec de l'éther. Rendement 10g,75, c'est-à-dire 89 0/0 de la théorie par rapport au chlorure de triphénylméthyle. Point de fusion 137°5.

Analyse. — Subst., 0gr,1121; CO^2, 0gr,3283; H^2O, 0gr,0484; subst., 0gr,1870; $BaSO^4$, 0gr,1462 ; subst., 0gr,4848, corresp. à 16cc,02 H^2SO^4, 0,0995 *n* (Kjeldahl). — Calculé pour $C^{20}H^{15}SN$: C 0/0, 79,68 ; H 0/0, 5,02; S 0/0, 10,65; N 0/0, 4,65. — Trouvé : C 0/0, 79,68; H 0/0, 4,82; S 0/0, 10,74; N 0/0, 4,60.

8° *Triphénylméthylphénylsulfure*. — Ce composé fut préparé, en 1905, par E. v. Meyer et P. Fischer (1) par l'action du chlorure de triphénylméthyle sur le phénylmercaptan. Mais, comme ces auteurs n'indiquent pas le rendement, nous avons répété la préparation de la manière suivante : on dissous 13gr,95 de chlorure de triphénylméthyle et 5g,5 de thiophénol dans 25 cc. de benzène sec. La réaction, qui commence à température ordinaire, fut achevée par chauffage à l'ébullition pendant une demi-heure. Rendement 96 0/0 de la théorie. Le produit brut fut recristallisé dans 250 cc. d'alcool. Rendement 13g,2 d'une préparation cristalline de point de fusion 106°,5.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

N° 45. — Réaction des colorants aziniques et thiaziniques avec la gélose de Chondrus crispus; par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

(28.1.1924.)

Dans la technique des matières colorantes artificielles, les praticiens ont reconnu que certains colorants précipitent ou coagulent en présence de la gélose du *Chondrus crispus* (lichen carragheen).

Et d'une *façon générale* ils ont admis que ce sont les colorants dits basiques qui ont cette particularité, par conséquent, les colorants du triphénylméthane et analogues, les azines, thiazines et oxazines.

Dans le but d'éclaircir la question, nous en fîmes une étude systématique.

(1) *Loc. cit.*

Or, nous avons trouvé que seuls les colorants aziniques et thiaziniques floculent la gélose du lichen carragheen.

Cette spécificité est assez surprenante parce que tous les colorants dits basiques se comportent, en ce qui concerne leur précipitation, c'est-à-dire leur formation de laques, d'une façon absolument analogue (1). Ils précipitent, sans exception, par le tannin et l'acétate de soude ou un sel d'antimoine, par le résinate de soude et un sel d'Al ou de Zn, par du ferrocyanure alcalin et un sel de Zn, etc.

La gélose du lichen carragheen constitue, par conséquent, un réactif n'agissant pas sur l'ensemble de ces colorants mais seulement, et ceci en est la caractéristique, sur certaines individualités chimiques.

Les colorants précipitant la gélose du lichen (voir partie expérimentale), se distinguent par leurs groupements chromophores aziniques et thiaziniques, ou, d'après la théorie aujourd'hui plus généralement admise, par leurs groupements basiques « az-azonium » (I) (2) et « az-thionium » (II) (3).

R⫽N⟍R′ / ⟍N⟋ ; R″ ac — (I).

R⟋N⟍R′ / ⟍S⟋ | ac — (II).

R⟋N⟍R′ / ⟍O⟋ | ac — (III).

Les oxazines avec un groupement onium analogue (III) (4), « azoxonium », ne précipitant pas la gélose du lichen, nous pouvons admettre que cette particularité est fonction des groupements « Az-thi et az-az-onium ».

Les colorants phényl ou phénylnaphtylméthaniques, toujours d'après nos conceptions les plus modernes, sont à considérer comme des dérivés de fuchsone-imine (5), selon les formules suivantes :

$$C{\begin{matrix}R\\R'\\C^6H^4{=}NH^2\end{matrix}} \quad \text{(OH)} \qquad C{\begin{matrix}R\\R'\\C^6H^4{=}NH\end{matrix}} \qquad C{\begin{matrix}R\\R'\\C^6H^4{=}NH^2.Cl\end{matrix}}$$

(a) (b) (c)

(a) Base ammonium ; (b) base imine ou fuchsone-imine ; (c) sel de fuchsone-imine ou chlorure de fuchsone-imonium.

Ces colorants, ainsi que les oxazines ne floculent pas la gélose.

(1) C'est ce qui a fait rejeter la gélose du lichen pour tous les colorants basiques en bloc, après avoir constaté que le principal d'entre eux, le bleu méthylène, est précipité.

(2) Kehrmann, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2316 ; t. **30**, p. 1565 et 2620 ; t. **33**, p. 395.

(3) Kehrmann, *Ann. Chem. Pharm.*, 1902, t. **322**, p. 1.

(4) J. N. Collie et Th. Tickle, *Journ. Chem. Soc.*, 1899, p. 710. — Kehrmann, *D. ch. G.*, t. **32**, p. 2610 et t. **34**, p. 1632.

(5) Ad. Bayer et V. Villiger, *D. ch. G.*, 1904, p. 2856. — A. Wahl, *Rev. gén. des Sciences*, 1905, p. 558.

Solution des produits examinés	Réactif de gélose du lichen	
	Aspect	Viscosité
H_2SO_4 1/100	Léger louche	Plus gélatineux + + +
HCl 1/1	Léger louche	Plus gélatineux +
HNO_3 10/100	Louche, presque imperceptible	Plus gélatineux +
Acide acétique 40 0/0	A peine louche	Plus gélatineux +
Ammoniaque	Plus limpide	Plus gélatineux + +
Soude caustique 10/100	Franchement plus limpide	Plus gélatineux + +
Carbonate de soude 10/100	Plus limpide	Plus gélatineux +
Na_2SO_4 crist. 20/1000	Très léger louche	Plus gélatineux +
NaCl 10/1000	Louche	Plus gélatineux + + +
$ZnSO_4$ crist. 20/1000	Très léger louche	Plus gélatineux +
$SnCl_4$ 10/1000	Précipité caillebotté volumineux blanc	0
$SnCl_2$ 20/1000	Précipité filamenteux assez volumineux, relativement translucide et jaunâtre	0
Acide picrique 1/1000	Sans changement	
Alcool à 95°	Sans changement	
Tanin 1, Acide acétique 1, Eau 10 } filtré	Léger louche	Plus gélatineux +

Solution des produits examinés	Réactif de gélose du lichen	
	Aspect	Viscosité
Bleu méthylène pur médicinal 1/1000	Précipité caillebotté, plus acide acétique, sans changement apparent	Liquide séparé du précipité à peine teinte
Bleu méthylène chlorozincique 1/1000 .... (Thiazine.)		
Safranine 1/1000 .... (Azine.)	Précipité caillebotté, plus acide acétique, sans changement apparent	Liquide moins teinté que dans le cas du bleu méthylène
Mauvéine 1/1000 .... (Azine.)	Précipité caillebotté, plus acide acétique, sans changement apparent	Liquide séparé, peu teinté
Bleu de Meldola 1/1000...... (Oxazine.)	Avec ou sans acide acétique, sans changement	0
Prune pure 1/1000........... (Oxazine.)		
Violet au méthyl 1/1000 ..... (Triphénylméthane.)	Sans changement	
Fuchsine 1/1000............. (Triphénylméthane.)		
Vert brillant cristaux (Malachite) 1/1000 .... (Triphénylméthane.)		
Bleu Victoria B 1/1000....... (Diphéuylnaphtylméthaue.)		
Auramine 1/1000............ (Diphénylméthane.)		

Partie expérimentale.

Pour nos essais nous avons fait bouillir 10 grammes de chondrus crispus (lichen carragheen (1)), dans 1000 cc. d'eau, pendant deux heures en ramenant ensuite au volume primitif.

La décoction encore bouillante est tamisée, ou mieux, passée à travers une toile, puis on la laisse refroidir de façon à la clarifier complètement. Le liquide surnageant est gommeux, de réaction neutre et parfaitement clair et limpide; il ne se prend réellement en gelée qu'à partir de 15 à 20 grammes par litre.

Toutes les réactions que nous indiquons dans le tableau précédent, ont été faites à froid (température du laboratoire), en versant le réactif gélose du lichen dans un tube à essais jusqu'à ce qu'il soit au 3/4 plein, puis en ajoutant la solution du produit à examiner.

L'aspect plus ou moins louche, ainsi que la viscosité plus ou moins gélatineuse ne peuvent être observés que par comparaison avec un type de la solution de gélose non traitée.

Conclusion. — Les colorants dont la salification est déterminée par les groupements basiques « az-thionium » et « az-azonium », se caractérisent par leur particularité de floculer les solutions de gélose du lichen carragheen « Chondrus crispus ».

(Laboratoire de la Manufacture Vosgienne
de Matières colorantes.)

N° 46. — Sur l'identité des acides abiétiques extraits de diverses colophanes; par G. DUPONT et R. UZAC.

(2.2.1924.)

Riess (2) semble être le premier à avoir, en 1824, signalé la possibilité de tirer de la colophane (du pinus sylvestris) un constituant cristallisé, mais Baup (3), le premier, emploie le nom *d'acide abiétique*, pour désigner un acide cristallisé qu'il retire de la résine de l'épicéa (pinus abies).

Après ces savants, nombre de chercheurs réussirent à extraire

(1) Produit choisi en éliminant toutes les parties noirâtres qui sont à considérer comme inertes, ainsi que les parties blanchâtres imprégnées de sels minéraux. Le Chondrus crispus fait partie des algues rouges de l'espèce des rhodophycées ou floridées, de même que le *Gelelium corneum* qui fournit la gélose dite agar-agar. La gélose d'agar-agar ne se comporte toutefois pas de la même façon; elle n'est pas, apparemment, floculée par les azines et thiazines; toutefois, en versant une goutte de gélose très diluée additionnée de ces corps sur papier filtre, il se forme une séparation très nette entre le liquide incolore qui diffuse et la goutte colorée proprement dite, alors que cette séparation est moins nette avec les autres colorants.

(2) *Journ. de l'Inst. Polyt. de Vienne,* 1824, t. 1, p. 435.

(3) *Ann. de Ch. et de Phys.* (2), 1826, t. 31, p. 108.

des diverses colophanes des constituants cristallisés, auxquels ils donnèrent, en général, des noms différents rappelant leur origine.

C'est ainsi que Baup appelle *acide pinique*, le produit cristallisé qu'il tire de la colophane, alors que Unverdorben l'appelle *acide sylvique*, Laurent, *acide pyromarique*, etc.

Les procédés d'extraction de ces constituants des colophanes varient avec les auteurs. Alors que certains (Dietrich, Maly, Schkateloff, etc.) utilisent seulement l'action des solvants, d'autres utilisent l'action isomérisante des acides sur la colophane (Siewert, SO^4H^2; Fluckiger, HCl; Schkateloff, SO^2; Steel, acide acétique), d'autres enfin extraient l'acide abiétique des colophanes par distillation (Kelbe, Schkateloff, Köhler, Lévy, Aschan, Ruzicka). Mais tous les acides obtenus ont la même composition chimique, ainsi que la même *forme cristalline*. L'acide abiétique étudié par Mach (1) est constitué de cristaux monocliniques qui doivent à leur hémimorphie ordinaire, un faciès généralement triangulaire et très caractéristique. L'identité cristallographique des produits ci-dessus désignés a été montrée dans une étude remarquable de M. Duffour (2) à laquelle nous renvoyons pour les données caractéristiques de ces formes et les divers facies rencontrés.

C'est à cette espèce cristallographique bien déterminée (suivant les termes de M. Duffour), *que l'on donne, aujourd'hui, couramment le nom d'acide abiétique.*

Mais cette espèce cristallographique ne constitue pas une espèce chimique définie. Car les propriétés du produit obtenu varient très fortement avec le procédé suivi pour le préparer et l'origine de la colophane.

Relevons par exemple dans le tableau I (p. 396) quelques-unes des caractéristiques physiques attribuées aux divers acides du groupe abiétique.

Tous ces produits, de même forme cristalline, ne peuvent donc constituer *une espèce chimique définie.* D'après Duffour, *ce sont des mélanges par solution solide de constituants isomorphes.*

Les questions que nous nous sommes posées et à la résolution desquelles nous nous efforçons aujourd'hui d'apporter une contribution, sont les suivantes :

1° Peut-on isoler un acide abiétique chimiquement pur à partir de chaque sorte de colophane? Et, dans l'affirmative, cet acide est-il le même ou est-il différent pour des colophanes différentes?

2° Dans quel état se trouve l'acide abiétique dans la colophane?

Ces questions sont du plus haut intérêt pour l'étude chimique des colophanes et pour les applications industrielles de ces produits.

I. — *Acide abiétique pur.*

Klason et Köhler (1906), puis Köhler (1911), les premiers, s'efforcent de tirer de l'acide abiétique brut des constituants définis.

(1) *Mon. f. Ch.*, 1893, t. **14**, p. 186 et 1895, t. **15**, p. 627.
(2) *P. V. de la Soc. des Sc. de Bx*, 1919, p. 37.

Auteurs	Dénomination	Origine	P. F.	$[\alpha]_D$	Procédé d'extraction
Siewert (1859)	Ac. sylvique	Col. de Bordeaux	162°	»	Alcool + SO^4H^2
Maly (1821)	Ac. abiétique	Col. américaine	165	»	Alcool
Flückiger (1867)	—	—	135-150	»	Alcool + HCl
Dietrich (1883)	—	—	165	—48°	Alcool
Haller (1885)	—	—	145-162	—53	—
Mach (1893)	—	—	153-154	—66,66	Alcool + HCl
		Col. de Bordeaux	153-154	—69,96	—
Schkateloff (1908)	Ac. β-sylvique	—	160	—92,5	Solv.
	Ac. γ-sylvique (1)	—	179-180	0	Chaleur
Klason et Köhler (1906)	Ac. α-colophonique	Sapin (p. abies)	198-199	—60	—
	Ac. β-colophonique	—	168-173	+ 52	—
Lévy (1905)	Ac. abiétique	Col. américaine	182	»	—
Aschan (1920)	Ac. pinabiétique	Pin. sylv.	180-182	—30,7	Liq. noires de papeterie
Ruzicka et Meyer (1921)	Ac. abiétique	Col. américaine	158-182	—68	Distillation propriétés variables suivant conditions

(1) Obtenu par distillation du β.

Köhler (1), par action de la chaleur sur l'acide lévopimarique extrait de la résine d'hiver du sapin rouge (picea excelsa), obtient un acide colophonique (abiétique) qui, soumis à plusieurs cristallisations, fond à 171-172°, et a pour pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -94°,75$; cet acide est mélangé à une autre variété d'acide colophonique absolument isomorphe.

Schulz, dans un travail plus récent (2), arrive, par des cristallisations répétées dans l'alcool de l'acide abiétique tiré de la colophane américaine, à un acide, F. 173°, dont le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -96°,9$ (alcool $c = 10$).

On peut admettre que cette variété est un acide abiétique pur identique à celui isolé par Köhler.

L'un de nous a, dans un travail précédent (3), montré que l'acide lévo-pimarique extrait de la gemme fraîche de pin maritime s'isomérise, sous l'influence de petites quantités d'acide chlorhydrique à froid, pour donner naissance, successivement, à deux acides dénommés acides α- et β-pimarabiétiques. La deuxième variété, l'acide β-pimarabiétique, est la forme stable finalement obtenue dans cette transformation.

Cet acide β-pimarabiétique a été identifié avec l'acide abiétique pur de Schulz, par sa forme cristalline, d'une part, et, d'autre part, par ses constantes physiques qui sont les suivantes :

Pouvoirs rotatoires pour les raies de l'arc au mercure	Raie jaune $[\alpha]_J$......	— 100°1
	Raie verte $[\alpha]_V$......	— 115,4

Dispersion rotatoire $\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J} = 1,153$; Point de fusion, 172-173°.

Cet acide β-pimarabiétique que l'on peut ainsi extraire aussi bien de la colophane d'Amérique que de l'acide lévo-pimarique de la gemme de Bordeaux, est-il, ou non, un constituant constant, extractible des diverses colophanes?

Nous avons étudié à ce point de vue les colophanes suivantes provenant de gemmes de propriétés très différentes :

A. Colophane du pin maritime (p. Maritima) provenant de Bordeaux.
B. Colophane de pin d'Alep (p Halepensis Mill) provenant de Provence.
C. Colophane de pin laricio (p. Laricio Austriaca) provenant de Bordeaux.
D. Colophane de pin indien (p. longifolia) provenant d'Hymalaya.
E. Colophane de pin pignon ou pin franc (p. pinéa) provenant d'Espagne.

Chacune de ces colophanes a été préparée avec soin par nous, à partir de gemmes d'origine sûre.

(1) *Mon. scient.*, 1914, t. **4**, p. 95.
(2) *Mon. scient.*, 1920, t. **10**, p. 109.
(3) G. Dupont, *Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 727.

Préparation de l'acide abiétique. — Dans chaque cas nous avons traité 1 kgr. de colophane, en solution dans 1l,500 d'alcool à 95°, par 100 cc. d'acide chlorhydrique, et porté la solution à l'ébullition douce pendant 30 minutes environ. Par refroidissement, on obtient un abondant précipité d'acide abiétique brut.

Cet acide est purifié par cristallisations successives dans l'alcool à 95° jusqu'à pouvoir rotatoire constant. Cette purification est, en général, très malaisée par suite de l'extraordinaire oxydabilité de l'acide abiétique en solution : au bout de quelques cristallisations, le pouvoir rotatoire du produit reste constant, parce que les impuretés éliminées par la cristallisation sont compensées par celles apportées par l'oxydation. L'opération est au contraire très facilitée par l'utilisation des antioxygènes découverts par MM. Moureu et Dufraisse : l'addition, aux solutions de cristallisation, d'une faible quantité d'hydroquinone, réduit fortement l'oxydation et permet d'arriver beaucoup plus rapidement à un produit plus pur.

Avec les diverses colophanes étudiées nous sommes ainsi arrivés aux résultats suivants :

1° *Colophane de Bordeaux* (pinus maritima). — Six cristallisations ont suffi pour conduire à un acide pratiquement pur.

Numéros des cristallisations	Poids d'alcool utilisé	Poids d'acide obtenu	Point de fusion	Pouvoirs rotatoires (raies de l'arc au mercure)		Dispersion rotatoire $\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$
				raie jaune $[\alpha]_J$	raie verte $[\alpha]_V$	
1	kg 1,500	600gr	156°	— 77°40	— 89°15	1,151
2	1,000	—	165	— 81,93	— 90,40	1,152
3	0,600	—	165	— 87,70	—101,35	1,155
4	0,500	120	167	— 95,40	—109,90	1,152
5	0,450	80	170	— 98,40	—112,95	1,149
6	0,250	65	172	—100,40	—116,20	1,157

Le produit finalement obtenu est pratiquement identique à *l'acide pimarabiétique*. Nous avons complété l'identification par les mesures cristallographiques concordant parfaitement avec celles de M. Duffour (*loc. cit.*).

Ce résultat pouvait être escompté, puisque l'acide lévopimarique, dont nous avons montré la transformation en acide abiétique, est un constituant de la gemme de Bordeaux, mais la proportion *d'acide pimarabiétique* est certainement beaucoup plus élevée que celle de l'acide lévo-pimarique. En effet, d'après nos déterminations, la proportion d'acide lévopimarique dans le galipot (partie solide de la gemme) de pin maritime est inférieure à 25 0/0. Or, des eaux-mères de première cristallisation, on peut retirer un acide abiétique qui,

par cristallisations successives, tend encore vers l'acide arabiétique :

	Point de fusion	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$
1re cristallisation.....	»	—75°10	— 86°50	»
2e —	165°	—88,35	—102,10	»
3e —	168	—95,25	—110,00	1,154

Dans toutes ces fractions restées en solution, c'est donc l'acide β-pimarabiétique dont la proportion domine; c'est donc lui qui forme la majeure partie du produit brut.

On doit penser, par suite, que des constituants de la gemme de Bordeaux autres que l'acide lévo-pimarique, conduisent, par isomérisation, à l'acide pimarabiétique.

Or, l'un de nous a montré *(loc. cit.)*, que l'acide dextropimarique, autre constituant de cette gemme, n'était pas isomérisable par l'acide chlorhydrique. On est donc conduit à penser que les autres constituants de la gemme, les *acides sapiniques*, qui se distinguent et se séparent des acides pimariques par la grande solubilité dans l'eau de leurs sels de sodium, mais dont on n'a pu encore isoler les constituants à l'état pur, conduisent, au moins partiellement, par isomérisation chlorhydrique, au même acide pimarabiétique. Nous avons pu vérifier ce fait par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide sapinique brut; nous avons ainsi obtenu un acide abiétique brut qui, par trois cristallisations dans l'alcool à 96°, donne :

1re cristallisation...........	— 90°3	
2e —	— 99,8	
3e —	—100,0	(p. fusion 173°)

2° *Colophane d'Alep.* — Avec la colophane d'Alep, les essais ont été conduits avec un alcool plus faible (93°) et les fractionnements ont été poussés plus loin (11 cristallisations), ainsi nous avons obtenu un acide abiétique à pouvoir rotatoire légèrement plus élevé, sans doute par suite d'une pureté plus grande, mais qui s'identifie encore parfaitement avec l'acide β-pimarabiétique. (Voir le tableau ci-dessous.)

Un autre essai nous a même conduit à un pouvoir rotatoire nettement supérieur et égal à :

$$[\alpha]_J = -109°5 \qquad [\alpha]_V = -126,0 \qquad \frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J} = 1,151$$

Ici, la présence d'acide β-pimarabiétique ne peut pas être attribuée à la transformation de l'acide *lévo-pimarique*, qui est absent

de cette gemme. Il dérive, ici, d'au moins deux constituants particuliers nouveaux, les acides α- et β-alépiques, que nous pensons décrire d'ici peu, qui se transforment avec une extraordinaire facilité, par l'acide chlorhydrique ou par tout autre acide, en ce même acide β-pimarabiétique.

Numéros des cristallisations	Poids d'alcool utilisé	Poids d'acide obtenu	Point de fusion	Pouvoirs rotatoires $[\alpha]_J$	Pouvoirs rotatoires $[\alpha]_V$	$\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$
1	kg 1,500	800gr	»	— 86°00	— 98°00	»
2	1,000	»	»	—91,25	—105,00	1,150
4	0,500	420	168°	— 93,25	—107,50	»
6	0,500	300	»	— 98,30	—113,40	1,153
8	0,250	200	172	—100,40	—115,60	»
9	0,200	170	»	—101,50	—117,30	»
10	0,200	»	»	—102,80	—118,80	1,155
11	0,200	90	173	—105,60	—122,30	1,158

3° *Colophane de pin laricio d'Autriche* (P. Laricio austriaca).

La cristallisation dans l'alcool à 95° nous a donné les fractions successives suivantes :

Numéros des cristallisations	Poids d'alcool utilisé	Poids d'acide obtenu	Point de fusion	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$
1	kg 1,500	600gr	158°	— 83°75	— 96°25	1,149
2	1,000	»	163	— 87,25	—100,60	»
3	0,600	»	161	— 92,50	—106,75	1,154
4	0,500	160	167	— 97,40	—112,00	»
5	0,450	110	172	—100,19	—116,00	1,159
6	0,250	95	172	—102,50	—118,40	1,155
7	0,200	80	»	—103,10	—119,40	1,158
8	0,150	70	173	—106,00	— 122,80	1,158

Le produit finalement obtenu est donc encore l'acide pimarabiétique.

4° *Colophane du Pin indien* (pinus longifolia). — Nous avons ici obtenu :

Numeros des cristallisations	Poids d'alcool	Poids d'acide	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$	Point de fusion
1	kg 1,500	«	— 85°00	— 97°25	»	»
3	0,500	»	— 91,25	—105,25	»	»
4	0,300	200gr	— 93,35	—107,80	1,154	»
7	0,300	150	—104,4	—115,60	1,151	173°

Et ici encore les liqueurs mères, recristallisées, conduisent, par trois cristallisations successives dans l'alcool fort, aux produits suivants :

Numéros des cristallisations	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$
1	—85°90	— 98°70	»
2	—93,25	—100,00	1,147
3	—97,20	—111,60	1,148

Ces produits sont donc encore en majeure partie constitués d'acide β-pimarabiétique.

5° *Colophane du pin pignon* (P. Pinea). — Cette colophane, provenant d'une térébenthine dont l'essence, constituée presque intégralement de limonène, diffère absolument des autres essences de térébenthine, nous a cependant conduit très aisément au même acide abiétique que les colophanes précédemment étudiées. Nous avons, ici, obtenu :

Numéros des cristallisations	Poids d'alcool utilisé (à 93°)	Poids d'acide obtenu	Points de fusion	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$\frac{[\alpha]_V}{[\alpha]_J}$
1	kg 1,500	gr 800	»	— 84°00	»	»
2	1,000	»	»	— 86,45	— 99°05	1,145
4	0,500	430	167°	— 87,90	—101,10	»
6	0,500	300	»	— 93,00	—107,00	1,150
7	0,700	190	172°	—101,80	—117,50	1,151

En résumé, dans les essais ci-dessus, nous arrivons, par isomérisation des diverses colophanes étudiées, *à un même acide abiétique.*

Ces produits sont identifiés entre eux et avec *l'acide β-pimarabiétique :*

1° Par le point de fusion : 173°;

2° Par le pouvoir rotatoire, pratiquement le même et voisin de —105° pour la raie jaune de l'arc au mercure; les petites différences rencontrées entre les divers produits obtenus sont attribuables à un état de pureté plus ou moins avancé;

3° Par la dispersion rotatoire qui est voisine de 1,156 pour le produit pur;

4° Enfin, dans chaque cas, nous avons identifié les cristaux obtenus avec les cristaux de M. Dulfour par la mesure des angles des faces.

Ces résultats sont d'autant plus remarquables que les gemmes desquelles proviennent les colophanes étudiées présentent des constituants volatils tout à fait différents : tandis que l'essence de térébenthine d'Alep contient presque uniquement du pinène droit, celle de laricio est du pinène gauche à peu près pur, celle de Bordeaux contient à la fois du pinène gauche et du nopinène; enfin, l'essence de pinus longifolia ne contient plus que de faibles quantités de pinène et de nopinène à côté de terpènes différents, les carènes, enfin l'essence de pinus pinéa est presque uniquement formée de limonène. Donc il semble y avoir entre les constituants solides des diverses gemmes une parenté beaucoup plus grande qu'entre les carbures terpéniques qui les accompagnent.

D'autre part, aussi peu avancée que soit encore l'étude des constituants acides des gemmes fraîches, on peut dire que ces constituants sont nombreux et en général différents d'une gemme à l'autre.

On doit donc conclure du travail que nous présentons aujourd'hui que la plupart de ces constituants des diverses gemmes, diffèrent sans doute les uns des autres par des liaisons internes labiles, et que les acides transforment ordinairement ces constituants en une même forme stable l'acide β-pimarabiétique.

Ce fait a été vérifié par nous sur l'acide lévo-pimarique et les acides sapiniques de la gemme de Bordeaux, d'une part, et sur les acides alépiques de la gemme d'Alep, d'autre part.

II. — *Dans quel état se trouve l'acide abiétique dans la colophane?*

Beaucoup d'auteurs, tels Knecht et Eva-Hibbert (1) ou plus récemment encore L. Steele (2), s'en tiennent encore à l'hypothèse de Maly suivant laquelle l'acide abiétique se trouverait, dans la colophane, sous l'état d'anhydride abiétique.

(1) *Mon. scient.*, 1921, t. **11**, p. 87.
(2) *Ann. Chim. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1333

Nous devons rejeter cette hypothèse pour deux raisons :

1° Labatut (1) a obtenu l'acide abiétique cristallisé par séjour prolongé de la colophane dans des tubes scellés vers 130° ; il ne peut être, ici, question d'un apport d'eau transformant l'anhydride abiétique en acide ;

2° L'un de nous (2) a donné un procédé industriel de préparation de l'acide abiétique consistant à envoyer de l'acide chlorhydrique sec dans la colophane fondue. Il suffit ensuite d'amorcer la cristallisation du liquide, pendant son refroidissement, avec quelques germes d'acide abiétique pour que tout se prenne en une masse cristalline d'acide abiétique.

Au contraire, l'action isomérisante de la chaleur sur les acides de la gemme, permet de comprendre la composition de la colophane. Considérons, par exemple, la gemme de pin maritime. Elle contient au moins quatre acides principaux : les acides dextropimarique, lévopimarique et au moins deux acides sapiniques.

Nous avons vu, dans ce qui précède, que, si l'on fait agir sur ces corps l'acide chlorhydrique, tandis que l'acide dextropimarique reste inchangé, les trois autres acides sont isomérisés. L'acide lévopimarique donne successivement deux stades d'isomérisation, le deuxième stade étant la forme acide abiétique de Schulz. Sans avoir pu encore isoler les acides sapiniques, nous avons pu vérifier que eux aussi suivaient une isomérisation parallèle conduisant, d'abord à des premiers stades différents, mais au même deuxième stade définitif d'isomérisation : l'acide abiétique. Le galipot de pin maritime, traité par l'acide chlorhydrique, doit donc présenter, en cours d'isomérisation, les constituants suivants :

Acides initiaux	1er stade	2e stade
Acide dextropimarique .	»	»
— lévopimarique....	Acide α-pimarabiétique.	Acide abiétique de Schulz (acide β-pimarabiétique).
— α-sapinique......	— α-sapinabiétique..	
— β-sapinique......	— β-sapinabiétique..	

Or, Köhler (*loc. cit.*) a montré que la chaleur, agissant sur l'acide lévopimarique, conduisait également, en majeure partie, à un acide abiétique identique à celui de Schulz. La réaction se complique, il est vrai, ici, par l'action prolongée de la chaleur sur l'acide abiétique (action qui conduit à des corps de pouvoir rotatoire moindre), mais en gros la transformation est du même ordre que celle obtenue avec l'acide chlorhydrique.

(1) *Soc. des Sc. de Bx*, séance du 20 mars 1920.
(2) Brevet fr., n° 538, 966 (1922).

Par suite, dans la fabrication de la colophane, qui est obtenue, somme toute, par une fusion des acides du galipot et un séjour variant de quelques minutes à 1 heure vers 150°, les transformations ci-dessus se sont plus ou moins complètement produites.

Les huit acides, ci-dessus désignés, doivent donc exister. *La colophane est donc une solution solide réciproque de ces huit acides principaux* : elle a donc une composition qui rappelle celle des verres et comme eux, dans les conditions ordinaires, elle ne cristallise pas avec une vitesse sensible.

Mais, si nous maintenons longtemps la colophane vers 130°, ou, mieux encore, si, à l'état sec ou en solution, nous la traitons par un acide, l'isomérisation se poursuit et fait évoluer les formes instables vers la forme définitive stable, l'acide abiétique de Schulz; en sorte que, *lorsque l'isomérisation est terminée, la colophane ne contient plus que cet acide abiétique* mêlé de 10 à 15 0/0 d'acide dextropimarique non transformé et de quelques produits secondaires de transformation ou d'oxydation.

CONCLUSIONS.

En somme, dans ce qui précède, nous avons montré que l'acide abiétique de Schulz, autrement dit l'acide β-pimarabiétique, est une espèce chimique parfaitement définie qui peut être retirée des colophanes les plus diverses.

Cet acide n'est pas un constituant des gemmes naturelles, mais le stade final commun d'isomérisation de la plupart des constituants de ces gemmes.

Nous avons enfin émis une hypothèse sur la composition des colophanes et sur le mécanisme de leur transformation par la chaleur et par les acides minéraux.

N° 47. — Sur la constitution de la galégine; par M. Georges TANRET.

(8.2.1924.)

Dans un travail publié ici même, en 1914, et développé au cours d'un plus long mémoire (1), j'ai décrit l'alcaloïde que je venais d'isoler des graines du *Galega officinalis*, et montré que la baryte l'hydrolyse en urée et en une base volatile de formule $C^5H^{11}N$. Celle-ci, tant par ses constantes et celles de son chloroplatinate, que par la réaction pyrrolique du copeau de sapin obtenue au cours de la décomposition pyrogénée de la galégine, me parut devoir être identifiée avec la méthyl-3-pyrrolidine, et j'envisageai l'alcaloïde du galéga comme une guanidine de cette méthylpyrrolidine, insistant néanmoins sur la nécessité de nouvelles recherches pour établir de façon irréfutable le bien-fondé de la formule de constitution proposée.

(1) G. TANRET, *Bull. Soc. Chim.*, 1914 (4), t. **15**, p. 613. — *Thèse Faculté des Sciences*, 1917, Paris.

Dans un travail récent, Barger (en collaboration avec F. D. White), vient d'apporter une série d'arguments (1) montrant qu'on doit considérer cette base $C^5H^{11}N$ comme dérivant, non pas d'un noyau cyclique, mais d'une chaîne grasse ramifiée : elle répondrait à la formule $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH.CH^2.NH^2$, ou mieux, $\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\geqslant C.CH^2.CH^2.NH^2$, constituée par conséquent par un dérivé éthylénique de l'iso-amylamine.

A ce sujet, je me permets de rappeler que j'ai écrit moi-même les lignes suivantes (*Thèse*, p. 34) : « On peut aussi concevoir pour la galégine une formule ne contenant pas de carbone asymétrique et ayant la constitution d'une guanidine de base éthylénique :

```
CH²—C–CH³
 |      ||
CH²   CH²
  \           //NH
   NH——C<
              \NH²
```

« La base mise en liberté sous l'influence de la baryte serait une base éthylénique qui, par action de la chaleur, pourrait se cycliser au moment de sa séparation » :

```
CH²—C–CH³              CH²—CH–CH³
 |      ||                  |        |
CH²   CH²      —➤       CH²   CH²
  \                          \    /
   NH²                        NH
```

Cette formule ramifiée de la galégine, restée à l'état d'hypothèse dans mon premier mémoire et dont la vérification ne put alors être poursuivie, formule qui semble bien devoir remplacer la constitution cyclique d'abord envisagée, vient ainsi de recevoir sa confirmation par les travaux de l'éminent chimiste d'Edimbourg.

N° 48. — Étude sur les phosphates naturels. — Recherche et dosage des métaux contenus en petite quantité dans ces minéraux; par M. A. GRAMMONT.

(18.1.1924.)

Le point de départ de ces recherches nous a été suggéré par l'observation d'une couleur verte assez foncée des liqueurs provenant, soit du lessivage des superphosphates, soit du liquide provenant de l'expression du superphosphate humide à très haute pression (phase liquide du superphosphate).

(1) G. Barger et F. D. White, *Biochem. Journ.*, 1923, t. 17, p. 827.

Après quelques essais, nous avons reconnu que cette coloration était due, pour la plus grande part au moins, à la présence du chrome, et nous nous sommes attaché à rechercher si ce métal existait à l'état accidentel dans un phosphate déterminé, ou si, au contraire, on le trouvait d'une façon constante, accompagnant le phosphate de chaux au même titre que les haloïdes, fluor, chlore, iode, etc.

Jusqu'à présent, on n'avait guère recherché dans les phosphates de calcium naturels, comme métaux étrangers, que l'aluminium et le fer, corps qui étaient l'objet de dosages fréquents, à cause de leur influence sur la *rétrogradation* des superphosphates. Le manganèse est également signalé, ainsi que la présence à l'état de traces dans certains phosphates de vanadium.

Dans l'ouvrage de M. H. Lasne, *Etude sur les phosphates naturel* (p. 69), une analyse des phosphates de Vitrey (Haute-Saône) indique la présence de petites quantités de nickel :

			0/0
Phosphate de Vitrey n° 1	oxyde de nickel	.....	= 0.06
— — n° 2	— —	.....	= 0.08

Quant à l'oxyde de chrome, à ma connaissance, il n'est signalé nulle part comme entrant dans la composition des phosphates de calcium naturels.

Il existe bien un minéral, la Phosphochromite, qui est un phosphate de chrome naturel trouvé à Elraque-Côte de Musquito (Indes Occidentales).

Outre la curiosité minéralogique de la présence du chrome dans les phosphates calciques naturels, un certain intérêt se présente aussi depuis que les recherches modernes ont montré l'influence catalytique de métaux à l'état de traces sur la végétation.

Ce premier travail n'a trait qu'à la recherche et au dosage du chrome dans les phosphates que j'ai pu avoir à ma disposition, et j'ai l'intention de poursuivre ultérieurement l'étude des autres métaux accompagnant le chrome, j'ai déjà incidemment trouvé du zinc en quantité dosable dans un phosphate africain.

A. *Méthode d'extraction du chrome contenu dans les phosphates naturels.*

Ainsi qu'on le verra plus loin dans le tableau où j'ai groupé les dosages, ce métal n'existe naturellement qu'en petite quantité, aussi ai-je dû chercher une méthode permettant d'opérer facilement sur un kilogramme de matière.

Le produit, préalablement broyé et passé au tamis n° 80, est mis dans une grande capsule en porcelaine et attaqué à la température ordinaire, d'abord avec 250 cc. d'acide chlorhydrique pur à 21° B, puis, après un contact de 30 minutes, on ajoute peu à peu en agitant 800 cc. d'acide sulfurique pur à 55° AB obtenu avec de l'acide sulfurique de contact, de manière à éviter l'introduction de traces de métaux étrangers par les réactifs employés.

Cette quantité est suffisante pour assurer l'attaque totale de tous les phosphates. Après repos de 24 heures, la masse pâteuse divisée en trois portions est soumise à un lessivage méthodique à l'eau froide, on obtient ainsi une liqueur fort suffisamment concentrée pour permettre le dosage direct du chrome, et le gâteau résiduel de sulfate de calcium ne contient plus d'acide phosphorique insoluble. Cette liqueur est alors analysée comme P^2O^5 et comme chrome et il nous est alors facile, connaissant la teneur initiale du phosphate en P^2O^5, de ramener le chrome trouvé au poids de P^2O^5 et au poids de phosphate initial.

B. *Dosage du chrome dans les liqueurs de lessivage.*

Cette liqueur, dans le cas des phosphates africains les plus riches en chrome, est fortement colorée en vert bleuâtre; dans le cas des phosphates à faible teneur, la couleur verte est masquée par la couleur jaune due au phosphate ferrique.

Le dosage se fait sur 250 cc. qu'on introduit dans un ballon de 2 litres et qu'on précipite par un excès d'ammoniaque (100 cc. d'excès d'ammoniaque en sus de celui nécessaire pour obtenir l'alcalinité). On laisse déposer du jour au lendemain. Le précipité volumineux contient surtout les phosphates de fer et l'aluminium, un peu de phosphate tricalcique et renferme tout le chrome à l'état de phosphate.

Le précipité est recueilli sur un grand filtre en s'aidant au besoin du vide et lavé trois fois à l'eau bouillante; la liqueur filtrée ammoniacale est généralement colorée en brun clair.

Le précipité lavé est redissous par l'acide chlorhydrique pur, puis étendu et saturé par CO^3Na^2 jusqu'à ce que le précipité formé se dissolve difficilement, le liquide à ce moment doit être à la température ambiante; on ajoute alors 100 cc. d'une solution de $S^2O^3Na^2$ à 10 0/0 qui réduit le sel ferrique à l'état ferreux, puis après décoloration, on ajoute 20 gr. d'acétate de soude cristallisé et on porte à l'ébullition, qui est prolongée 30 minutes.

Le précipité formé est surtout du phosphate d'alumine, mélangé de soufre et contenant tout le chrome à l'état de phosphate.

Dans le cas des phosphates africains, ce précipité offre déjà une couleur bleuâtre très nette, après dépôt, on recueille sur un filtre assez grand et on lave complètement à l'eau bouillante, on sèche ensuite le filtre et on incinère au moufle.

Ce précipité calciné a une couleur brune, on le broie avec 20 gr. d'un mélange de $CO^3Na^2 = 15$ gr. et $KClO^3 = 5$ gr.: le tout est chauffé 2 h. au rouge dans une capsule de platine, la masse semi-fondue a une teinte jaune caractéristique. Après refroidissement, on dissout dans l'eau bouillante et on sépare l'insoluble par filtration; la solution est fortement colorée en jaune par le chromate alcalin. Le résidu insoluble est calciné et fondu de nouveau comme précédemment avec le mélange oxydant, opération de sécurité car nous n'avons jamais obtenu cette seconde fois de solution colorée en jaune.

Les solutions alcalines réunies, contiennent de l'aluminate, du silicate et du chromate alcalin.

La séparation du chrome se fait par la méthode Carnot : on ajoute à la liqueur une solution contenant 5 gr. de phosphate de soude, puis de l'acide azotique jusqu'à redissolution des phosphates précipités, on ajoute alors au liquide limpide 15 gr. d'acétate de soude cristallisé et on porte à l'ébullition maintenue 20 minutes.

Le phosphate d'alumine se précipite et le chrome reste en solution à l'état de chromate; on sépare le précipité par filtration et lavage à l'eau bouillante, et la liqueur filtrée, additionnée de 100 cc. d'hyposulfite de sodium à 10 0/0 est portée à l'ébullition, l'acide chromique est réduit à l'état de sel chromique, la liqueur passant du jaune au vert et se troublant; après 30 minutes d'ébullition, on laisse déposer du jour au lendemain le précipité vert bleuâtre de phosphate de chrome qui est filtré, lavé à l'eau bouillante additionnée d'acétate d'ammoniaque; puis le filtre est séché et calciné. Le sel obtenu est le phosphate de chrome :

$$P^2O^5 . Cr^2O^3$$

dont le poids × 0,3542 donne le chrome métal.

C. Dosage du chrome dans les différents phosphates :

Nature du phosphate	Titre en P^2O^5	Couleur de la solution	Chrome 0/0 de P^2O^5	Chrome 0/0 de phosphate
Gafsa 63/68..	28,40	Verte	0.100	0.028
— 58/63..................	26,29	—	0.072	0.019
Kef Rebiba	25,46	V. jaune	0.049	0.012
Maroc........................	33,56	V. bleu	0.038	0.013
M'Dilla......................	26,61	—	0.042	0.011
Kouif	29,54	—	0.038	0.011
Pebble	34,46	J. brun	0.027	0.069
Craie phosphatée (Baudour)...	17,80	—	0.0048	0.00085

V = Vert. — J = Jaune.

Il ressort de ces analyses que ce sont les phosphates africains qui sont les plus riches en chrome, mais que par contre les phosphates américains (Pebble) et les craies phosphatées, dont les solutions concentrées ne présentent pas de couleur verte faisant soupçonner la présence de ce métal, en contiennent cependant des quantités nettement dosables.

14 septembre 1923.

N° 49. — Observations et expériences nouvelles sur le dosage rapide de l'acide phosphorique par la méthode de H. Copaux, par **M. Jean DARIC.**

(25.1.1924.)

Dans une note publiée en 1921 (1), M. Copaux a fait connaître une nouvelle méthode pour doser rapidement l'acide phosphorique en utilisant la formation en milieu acide d'un liquide non miscible à l'eau éthérée, composé d'acide phosphomolybdique, d'eau et d'éther. En présence d'un excès d'éther, de molybdate de soude et d'acide sulfurique ou chlorhydrique, tout l'acide phosphorique mis en œuvre se rassemble dans ce liquide, jaune, dense, dont il suffit de lire le volume pour obtenir, par comparaison avec une liqueur témoin de titre connu en P^2O^5, une mesure rapide de l'acide phosphorique.

Nous allons rassembler ici les résultats et les observations qu'une pratique personnelle déjà longue de cette méthode nous a permis d'accumuler, en y joignant ceux que nous devons à d'autres expérimentateurs, et nous insisterons plus particulièrement sur l'adaptation du procédé au cas des solutions citriques, telles qu'on les rencontre ordinairement dans les essais de solubilité des engrais phosphatés.

Rappel du mode opératoire.

La réaction, telle que nous la pratiquons actuellement, est effectuée dans des ampoules de 60 cc. auxquelles on a soudé à la partie inférieure une douille de 8 cm. de long environ, graduée en vingtièmes de centimètre cube, la capacité totale de la douille étant de 2 cc.

La mise en solution de l'échantillon à analyser est faite de façon telle que pour une prise d'essai de 10 cc., on ait de 15 à 40 mmgr. de P^2O^5. Par exemple, pour un phosphate naturel, on dissout 1 gr. de substance dans 7 à 8 cc. de ClH à 22 B^e étendu d'un peu d'eau, on dilue à 100 cc., on filtre et l'on effectue le dosage sur deux prises d'essai de 10 cc., introduites chacune dans une ampoule graduée.

La séparation de la phase phosphomolybdique-éther n'étant complète qu'en milieu fortement acide, on le rend tel par addition de 10 cc. d'une solution sulfurique à 200 gr. environ de SO^4H^2 par litre, ou, si le phosphate est riche en calcaire, par une solution chlorhydrique de force équivalente, afin d'éviter l'inconvénient d'une précipitation éventuelle de sulfate de chaux.

On ajoute alors 5 à 6 cc. d'éther exempt d'alcool, puis, en 5 ou 6 fois, 15 cc. d'une solution de molybdate de soude à 10 0/0 MoO^3

(1) H. Copaux, *C. R.*, 1921, t. 273, p. 656.

environ, chaque addition étant suivie d'une agitation énergique. Le liquide jaune se décante rapidement et l'on complète sa séparation en passant à la centrifugeuse les deux ampoules, dont les indications doivent être concordantes, si toute l'opération a été faite correctement.

Préparation du réactif molybdique. — La préparation d'une solution stable de molybdate de soude demande quelques soins. On prend du molybdate d'ammoniaque pur du commerce, grossièrement pulvérisé, et on le chauffe très lentement au four à moufle pour éliminer l'eau de cristallisation et la majeure partie de l'ammoniac; puis la masse refroidie, pulvérisée finement, est soumise à une nouvelle calcination modérée jusqu'au départ complet de l'ammoniac.

L'acide molybdique préparé dans ces conditions est souvent verdâtre, par suite de la formation partielle d'un oxyde salin, moins oxygéné que MoO^3. On l'ajoute peu à peu, à raison de 100 gr. de MoO^3, dans une solution bouillante tenant 35 gr. environ de carbonate de soude pur et sec pour 1 litre d'eau. La liqueur obtenue, légèrement verte, est maintenue à l'ébullition pendant quelques minutes et réoxydée par de l'eau de brome jusqu'à décoloration complète.

Solution type. — La liqueur type devant servir à l'étalonnage des ampoules peut être constituée par une solution aqueuse de phosphate alcalin, de titre connu en P^2O^5. Cependant, pour obtenir des résultats tout à fait comparables entre eux, nous préférons prendre pour étalon une solution faite avec un corps de même nature que celui qu'on veut étudier, mais dosé pondéralement. Pour le dosage des phosphates naturels, par exemple, nous utilisons comme type une solution chlorhydrique de 1 gr. dans 100 cc. d'un phosphate minéral, dosé préalablement par précipitation et pesée du pyrophosphate de magnésie.

Exactitude de la méthode.

Influence de la température. — Le volume occupé par 1 mgr. de P^2O^5 engagé dans la phase phosphomolybdique éthérée est constant à chaque température, et voisin de 1/20 de cc. à 15°. Mais comme un abaissement de la température provoque une augmentation de volume de ce liquide par fixation d'une nouvelle quantité d'éther, il est indispensable d'opérer sur une solution type en équilibre de température avec la solution à titrer.

Si l'on veut éviter une répétition trop fréquente de l'étalonnage, on peut, en consentant à une précision moindre, employer la formule suivante, qui donne, à chaque température, le poids de P^2O^5 correspondant à une division de l'ampoule (1/20 de cc.).

$$P = 0,99 + 0,004\,(t - 15°); \qquad \text{soit, à } 17°,5,\ P = 1 \text{ mgr.}$$

Cette formule a été déterminée expérimentalement en effectuant une série de mesures à des températures s'échelonnant entre 2 et 26°.

Calcul théorique de l'approximation. — Si le dosage est fait par comparaison immédiate avec une solution type, la correction de température n'intervient naturellement pas.

Le titre en P^2O^5 de la liqueur étudiée est donné par la formule :

$$T = K \frac{a}{b}$$

K représentant le titre de la solution type ;
a le nombre de divisions relatif à la liqueur étudiée ;
b le nombre de divisions relatif à la solution type.

L'erreur relative sur T est donnée par :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}$$

Le terme $\frac{\Delta K}{K}$ est petit devant les autres ; il correspond à l'erreur commise sur un dosage pondéral.

Supposons la liqueur témoin constituée par une solution chlorhydrique de 1 gr. de phosphate minéral à 25 0/0 de P^2O^5 dans 100 cc. Pour une prise d'essai de 10 cc., *b* sera sensiblement égal à 25 divisions ; comme, avec un peu d'habitude, on peut apprécier le dixième de division, $\frac{\Delta b}{b} = \frac{1}{250}$.

Si le phosphate à doser a une teneur du même ordre, on peut écrire :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{250} + \frac{1}{250} = \frac{1}{500} = 0,5\ 0\ 0$$

Moyenne des erreurs constatées en pratique.

Pratiquement, pour des dosages effectués avec soin, l'erreur *relative* commise est toujours inférieure à 1 0/0, comme l'indiquent les nombres suivants, obtenus au laboratoire de l'une des mines de la Société des Phosphates tunisiens :

Méthode Copaux	Méthode citromagnésienne
59,89	59,98
60,45	60,26
60,20	59,98
59,61	59,42
59,59	59,84
59,58	59,42
58,62	58,58
59,59	59,28
59,43	59,56

Nous mentionnerons aussi les résultats que M. Coignard, chimiste-expert, a bien voulu nous communiquer.

Pour connaître le degré de précision de la méthode, M. Coignard a dosé l'acide phosphorique contenu dans quelques phosphates minéraux : 1° par la méthode volumétrique de M. Copaux ; 2° par la méthode gravimétrique citromagnésienne. Sur 22 dosages, la différence relative moyenne, positive ou négative, s'est montrée voisine de 0,6 0/0 (1).

Extension de la méthode aux solutions citriques.

La présence d'une assez grande quantité d'acide citrique ou de citrates empêche, si l'on emploie les réactifs indiqués plus haut, la formation et la séparation de la phase acide phosphomolybdique-éther.

Pour remédier à cet inconvénient, M. Copaux avait proposé de détruire les citrates par calcination en présence d'acétate de magnésie et de redissoudre les cendres dans un acide. Cet artifice, qui donnait d'assez bons résultats, diminuait cependant la simplicité et la rapidité de la méthode.

Mais M. Goudet, de la Société d'études chimiques pour l'industrie, à Genève, est parvenu à effectuer le dosage en limitant la prise d'essai à 5 cc. et en remplaçant les 5 cc. manquants par un égal volume d'acide sulfurique à 20 0/0.

Voici les résultats trouvés par lui dans le dosage de la partie soluble dans l'eau + citrate de quelques superphosphates :

Méthode pondérale	Méthode à l'éther
15,7	15,5—15,5
17,6	17,5
20,0	20,2—20,1

L'erreur relative qui, on le voit, est de l'ordre de 1 0/0, peut être diminuée encore si l'on emploie, comme nous le faisons, une prise d'essai de 10 cc.

Mais alors, pour déplacer le complexe phospho-citrique au profit du complexe phospho-molybdique, il devient nécessaire d'augmenter la concentration des réactifs : acide sulfurique ou chlorhydrique et molybdate de soude.

Voici par exemple le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés pour déterminer la solubilité dans le citrate d'ammoniaque des phosphates précipités.

On met en contact 0gr,625 de phosphate avec 50 cc. de citrate d'ammoniaque. On laisse digérer pendant un quart d'heure, puis on

(1) Nous supposons qu'on opère avec des ampoules parfaitement calibrées. Ce n'est malheureusement pas toujours le cas ; aussi nous recommandons de vérifier leur exactitude en les jaugeant au mercure, par exemple.

fait passer le tout dans une fiole de 125 cc., en rinçant mortier et pilou avec 50 cc. d'eau environ; la solution, agitée de temps en temps est complétée au bout de 12 heures à 125 cc. et filtrée.

On introduit dans chaque ampoule 10 cc. de liqueur, puis 10 cc. d'une solution chlorhydrique, obtenue en étendant d'un volume d'eau l'acide chlorhydrique à 22° Bé. On refroidit dans l'eau les ampoules, dont le contenu s'est échauffé pendant la neutralisation de l'ammoniaque du citrate par l'acide, et l'on verse en 5 ou 6 fois 15 cc. de molybdate de soude à 20 0/0 MoO^3, en agitant énergiquement après chaque addition.

La séparation du liquide jaune est un peu plus pénible que pour un dosage ordinaire; aussi est-il parfois nécessaire de centrifuger une seconde fois après agitation.

Le dosage de l'acide phosphorique par la méthode de M. Copaux est donc applicable au cas des citrates, pourvu qu'on force la concentration de l'acide et du molybdate; mais il devient alors particulièrement nécessaire d'opérer dans des conditions exactement comparables. Pour les phosphates précipités, par exemple, nous faisons les mesures par rapport à une solution citrique ammoniacale de titre connu en acide phosphorique.

Cas des scories de déphosphoration.

Le titre d'une scorie en acide phosphorique total peut être déterminé par la méthode rapide, comme celui d'un phosphate naturel, pourvu qu'on détruise par une attaque convenable, le complexe silicophosphorique contenu dans les scories. On traite 1 gr. d'échantillon par 15 cc. d'acide chlorhydrique, en agitant la masse pendant l'addition d'acide; cette précaution est rendue nécessaire par la formation de silice gélatineuse qui peut enrober les parcelles de scories et les soustraire à l'attaque de l'acide.

On chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure environ, on laisse refroidir et l'on complète à 100 cc. Il n'est pas nécessaire d'insolubiliser complètement la silice, mais elle doit être suffisamment coagulée par l'ébullition pour que les filtrations ne soient pas trop lentes. On termine le dosage sur 10 cc. de solution filtrée, avec les mêmes réactifs que pour un dosage de phosphate naturel. Ainsi, dans une scorie tenant 16.06 0/0 de P^2O^5, d'après l'analyse du Laboratoire de la Société des Agriculteurs de France, j'ai trouvé 16,10 0/0 par la méthode ci-dessus.

Le degré d'assimilabilité d'une scorie est mesuré conventionnellement par la solubilité dans 500 cc. d'acide citrique à 2 0/0, de 5 gr. du produit à essayer; dans cette liqueur citrique, filtrée, on dosera l'acide phosphorique immédiatement, en traitant 10 cc. de la solution par les réactifs usuels: acide sulfurique à 20 0/0 et molybdate à 10 0/0.

Nous rappellerons enfin que MM. Kling et Lassieur (1), en appli-

(1) Kling et Lassieur, *Revue de Chimie analytique*. — N° de Juillet-août 1923, de *Chimie et Industrie*.

quant le même procédé au dosage de l'acide phosphorique contenu dans les cendres du lait, en ont fait un moyen rapide et exact pour apprécier le mouillage, que, d'autre part, M. Poussigues a publié récemment (1) les bons résultats obtenus par lui en dosant l'arsenic dans les minerais, par formation en milieu nitrique d'une combinaison acide arséniomolybdique-éther. tout à fait comparable au liquide phosphorique correspondant.

En résumé, pour doser l'acide phosphorique avec toute la certitude et la précision possibles. la méthode de Copaux doit céder le pas à la méthode pondérale au pyrophosphate de magnésium.

En revanche, elle est incomparablement plus rapide que la méthode pondérale et elle l'égale sensiblement, même en exactitude, dans tous les cas ordinaires d'analyse des phosphates. où la rapidité des dosages devient un facteur pratique de précision.

Son emploi, qui s'étend maintenant sans complications au cas des liqueurs citrophosphoriques, devrait épargner beaucoup de temps à tous ceux qui s'occupent de l'analyse et du traitement des phosphates.

N° 50. — Un dispositif de semimicrodosage de carbone; par M. Michel POLONOVSKI.

(21.1.1924.)

Aux analyses organiques ordinaires, ou macrodosages, se substituent actuellement petit à petit les méthodes analytiques du type Pregl, ou microanalyses. Elles ont sur les premières l'immense avantage de ne nécessiter que des prises infimes de substance à analyser (quelques milligrammes) et de réduire par suite le temps même de la combustion. Malheureusement ces méthodes ne peuvent être utilisées que par un nombre restreint de chimistes, car elles exigent l'utilisation d'une microbalance, d'un prix très élevé et, de plus, presque introuvable eu France pour le moment. Elles sont en outre, en raison même de la précision extrême des diverses opérations qu'elles comportent, très délicates à conduire, exigeant un outillage spécial important et une grande minutie dans l'exécution.

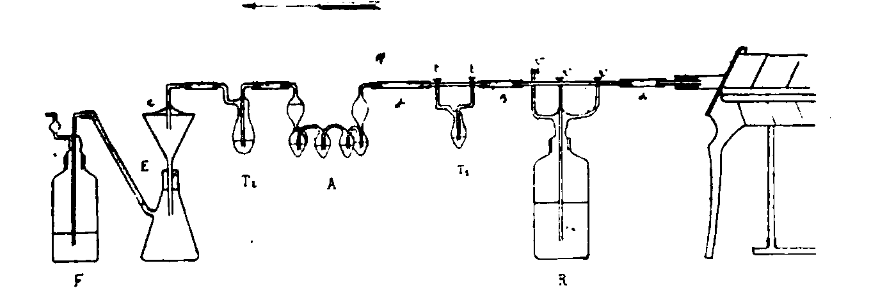
Aussi croyons-nous utile de faire connaître un procédé qui allie la sécurité et la simplicité des combustions ordinaires à la rapidité et aux autres avantages des microdosages et n'exige que l'emploi de la balance habituelle de laboratoire (au dixième de milligramme).

Nous sommes revenus, à cet effet, à l'emploi de la baryte pour recueillir le CO^2 formé, et à la détermination par pesée du CO^3Ba, isolé par filtration. Le carbonate de baryum, par son poids moléculaire élevé donne par rapport au carbone un coefficient $\left(\frac{197,37}{12}\right)$

(1) POUSSIGUES, *Annales de Chimie analytique*, 15 sept. 1923, p. 263.

quatre fois et demi plus grand que celui de CO^2 seul $\left(\frac{11}{3}\right)$, et, par conséquent permet de réduire d'autant la prise initiale de substance, tout en laissant la même précision dans les pesées finales. Cette réduction peut même encore être poussée plus loin, en considérant la sécurité plus grande que donne cette méthode. On possède, en effet, un contrôle constant de la bonne marche de l'analyse grâce à l'emploi des tubes témoins à baryte qui donnent la possibilité : 1° De constater la moindre trace de CO^2 restant dans l'appareil avant la combustion ou provenant du plus petit accès d'air extérieur; 2° De s'assurer que tout le CO^2 dégagé est bien absorbé; 3° De constater la fin de l'opération. Tout contribue à enlever l'insécurité relative qui accompagne une analyse organique ordinaire.

Aussi plusieurs auteurs ont-ils déjà préconisé ce procédé (1) en conseillant de terminer l'analyse par un dosage volumétrique (2) de la baryte restante, non carbonatée.



Mais de nombreux inconvénients ont jusqu'à présent empêché la diffusion de ces méthodes :

1° La faible concentration de la solution barytique et la formation d'un précipité, rendant moins aisée l'absorption rapide de CO^2; 2° La nécessité de travailler à l'abri de l'air extérieur; 3° Le fait que le carbonate de baryte n'est pas complètement insoluble dans l'eau; 4° L'adhérence du précipité sur les parois du récipient; 5° L'adjonction à la combustion organique d'une deuxième analyse gravimétrique ordinaire de CO^3Ba, qui annule l'économie de temps que l'on a pu réaliser sur la première partie de l'opération.

Pour obvier à la plupart de ces inconvénients, ou tout au moins pour les réduire au minimum, nous avons imaginé le dispositif suivant, représenté par le schéma ci-dessus.

Nous nous servons : 1° D'un flacon remplisseur R, muni de 2 robinets à 3 voies r' et r'', et d'un troisième robinet à 2 voies r''', permettant le remplissage à l'abri de l'air extérieur des appareils.

(1) F. von KONEK, *Zeit. f. angew. Chem.*, t. 17, p. 808.
(2) GAILHAT, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 1016.

absorbeurs et témoins (1); 2° D'un tube témoin T_1 contenant un peu d'eau de baryte concentrée, et muni également de 2 robinets à 3 voies. Suivant la disposition de ces derniers, le passage des gaz peut s'effectuer soit directement par le tube supérieur *tt*, soit en dérivation à travers la solution de $Ba(OH)^2$. Pendant toute la durée de la combustion proprement dite, les robinets sont placés de sorte que les gaz passent par *tt*, mais lorsque l'on croit l'opération terminée, on les dispose quelques instants en dérivation pour s'assurer que l'air qui passe ne trouble plus la baryte de ce tube témoin; 3° D'un appareil absorbeur A à 7 boules remplies à moitié d'eau de baryte concentrée; 4° D'un tube laveur T_2, à baryte, servant de témoin à la sortie des gaz; 5° D'un flacon laveur F, à soude, destiné à arrêter toute trace de CO^2 provenant de l'air extérieur, en cas de reflux pendant la marche de l'opération; 6° Pour la filtration à l'abri de l'air, d'un entonnoir ordinaire rodé, sur lequel s'applique exactement un couvercle C percé d'un orifice également rodé par où pénètre un tube d'adduction; 2 petites pinces suffisent à maintenir en place ce couvercle malgré une légère pression intérieure, entretenue par le courant du gazomètre.

Ce dispositif peut s'appliquer indifféremment au dosage du carbone par voie humide (méthode sulfochromique, chromate d'argent, etc., en appareil de Desgrez simplifié) ou par voie sèche. Nous prendrons ce dernier mode comme type pour la description de l'appareillage et de la marche de l'opération.

Marche de l'analyse.

La combustion proprement dite est conduite de la même façon que dans la méthode de Liebig ordinaire; seules les dimensions de la grille et du tube à combustion sont modifiées en conséquence. Nous nous servons habituellement d'une grille à 8 becs et d'un tube de 35 cm. de long sur 0,8 ou 1 cm. de diamètre, ouvert à ses deux extrémités.

Dans le cas du dosage de C seul, il devient complètement inutile de placer une spirale de cuivre, quels que soient les corps comburés, les composés oxygénés de l'azote et les halogènes n'intervenant plus dans la pesée du CO^3Ba final.

Le tube à combustion qui communique par l'intermédiaire d'un appareil dessiccateur et absorbeur de CO^2 à un gazomètre à air (ou à O) est relié à sa sortie suivant le schéma au flacon R, au tube T_1, à l'absorbeur A, au témoin T_2, à l'entonnoir E monté sur une fiole à essorer et au laveur F. On commence par envoyer dans tout l'appareil, à l'aide du gazomètre, un courant d'air privé de CO^2.

(1) Ce flacon peut être remplacé, sans grand inconvénient, par un modèle plus simple R', non pourvu du tube latéral d'accès et du robinet *r'*; dans ce cas le remplissage en eau de baryte se fait par aspiration et le flacon R', rempli d'eau distillée saturée de CO^3Ba, ne sert que dans la deuxième partie de l'analyse pour le lavage du précipité formé.

Le remplissage des absorbeurs et des témoins par l'eau de baryte saturée peut se faire ensuite par l'intermédiaire du flacon R (1), mais avec quelques précautions on peut se passer de ce supplément d'appareillage sans carbonater la baryte. On le remplace alors dans le montage par le flacon plus simple R', rempli d'eau saturée de CO^3Ba (obtenue par agitation prolongée de l'eau distillée avec du carbonate de baryum fraîchement précipité). Sans cesser de faire passer un courant d'air, on détache le caoutchouc β du flacon R' et on le plonge dans une solution limpide de $Ba(OH)^2$; on aspire par l'extrémité du flacon F et on remplit entièrement T_1 et A : puis, réadaptant le caoutchouc β, on fait passer un fort courant d'air qui vide presque entièrement T_1 et fait passer en T_2 près de la moitié de la baryte contenue en A.

Premier contrôle. — Avant de procéder à l'analyse proprement dite, et avant d'introduire la substance, on grille une dernière fois le tube à combustion pendant quelques minutes en tube ouvert, puis on le réunit à l'ensemble des appareils absorbeurs et on doit s'assurer que la baryte ne se trouble pas.

On ferme alors par une pince le caoutchouc α et on introduit dans le tube à combustion la substance pesée, qu'on mélange intimement avec CuO (ou du chromate de plomb). On envoie une derniere chasse d'air, on rétablit la connexion en α et l'on procède à la combustion, qui peut être conduite assez rapidement, eu égard à la faible quantité de substance à brûler.

On voit les boules de A se troubler graduellement l'une après l'autre. Les deux dernières restent ordinairement limpides à la fin de la combustion, témoignant ainsi de la complète absorption de CO^2. Si cependant elles viennent à se troubler, le témoin T_2 doit rester limpide pendant toute la durée de l'analyse. On peut considérer l'opération comme terminée quand le dépôt de CO^3Ca reste stationnaire pendant quelques minutes dans la dernière boule troublée. On s'en assure en établissant la dérivation du témoin T_1 qui ne doit pas troubler. (S'il n'en était pas ainsi, on rétablirait immédiatement le courant primitif, on continuerait la combustion et la perte infime de CO^3Ba, formé en T_1, pourrait être négligée.)

(1) Les 3 robinets de R permettent la communication suivant trois directions : *a)* Du tube à combustion aux absorbeurs *r'* et *r''* en marche directe, *r'''* fermé ; *b)* r''' toujours fermé, *r'* et *r''* ouverts en dérivation sur le flacon laveur; *c)* Enfin, pour l'introduction de la baryte, *r'''* ouvert, *r'* fermé et *r''* ouvert entre l'intérieur du flacon et la sortie. L'eau de baryte pénètre par une burette reliée à *r'''*, et, sous l'influence de son propre poids, remonte par le tube intérieur, emplit T_1 et A. On ferme alors *r'''*, on ouvre *r'* (direction *b)* et une forte chasse d'air vide partiellement T_1 et A pour remplir T_2. On ferme ensuite par 2 pinces les caoutchoucs α et β, et on enlève du circuit le flacon R qu'on remplace par le flacon R' tout préparé d'avance. Avant de réadapter le caoutchouc β, on fait une chasse d'air purifié pour purger les tubes de R, puis on rétablit la communication β, on la rompt au contraire en γ et, continuant la chasse d'air en direction *b)*, on lave les caoutchoucs et le tube *tt*, pleins d'eau de baryte, afin d'éviter la formation ultérieure de CO^3Ba le long de ce trajet.

Lorsque la combustion est terminée, on débranche du circuit le tube T_2 et on relie directement A et E à l'aide d'un caoutchouc flexible et assez long.

On commence par une légère poussée d'air pour purger l'entonnoir, puis, inclinant l'absorbeur et agitant vigoureusement, on envoie sur le filtre la totalité de l'eau de baryte, entraînant la plus grande partie du précipité.

Puis, en disposant les robinets du flacon R' en conséquence (direction *b)*, on envoie dans l'absorbeur A une petite quantité d'eau qui doit servir à laver et à entraîner le restant de CO^3Ba. En revenant en marche directe *a)* on chasse sur le filtre E ce qui reste dans les boules A. Cette double manœuvre est répétée jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus alcalin à la phénolphtaléine. On lave une dernière fois, à l'air libre, absorbeur A et précipité avec 3 à 4 cc. d'eau distillée, et on termine le dosage gravimétrique de CO^3Ba suivant les voies habituelles.

Il reste toujours une toute petite quantité de CO^3Ba (de 1 à 2 mgr.) adhérant fortement aux parois des boules A et que l'on n'arrive pas à détacher facilement. On la détermine très rapidement en la dissolvant dans un volume connu de HCl *n*/50 que l'on titre ensuite en retour par NaOH *n*/50.

Substance	Prise	CO^3Ba pesé	HCl N/50 neutralisé par CO^3Ba restant	CO^3Ba total	C 0/0	C 0/0 calculé
Urée CON^2H^4........	0,0694	0,2266	cc 0,05	0,22806	20.02	20.00
—	0,0281	0,0919	0,50	0,09288	20.09	20.00
Acide hippurique $C^9H^9O^3N$ en solution sodique : prise de solution correspondant à.........	0,010858	0,1067	0,55	0,1078	59.85	59.83

La sensibilité de l'analyse est évidemment fonction de la précision de la pesée initiale de la substance. Elle ne peut prétendre qu'à une approximation de 0,5 0/0 à 1 0/0 pour une prise de $0^{gr},02$ à $0^{gr},04$, pesés à la balance ordinaire. Lorsqu'on peut opérer sur une solution, on augmente évidemment la sensibilité de la méthode en en pesant quelques décigrammes.

Il va sans dire que l'analyse simultanée de l'hydrogène reste toujours possible, tout comme dans les méthodes de combustion ordinaires, mais sans que la précision et la sensibilité de ce dosage se trouvent modifiées.

Notre dispositif (1) ne laisse subsister qu'un seul des inconvé-

(1) Les appareils T, R, R' et A, et l'entonnoir à couvercle rodé, sont fabriqués par la maison Blanchard, 47, rue Lhomond.

nients énumérés au début de cette note : la longueur des dernières opérations. Mais nous pensons que celle-ci est largement rachetée par la simplicité et par la brièveté de la combustion proprement dite, si délicate à mener à bien dans les macroanalyses.

Il nous a rendu également de grands services en chimie biologique, permettant d'effectuer des dosages de carbone sur 1-2 cc. de liquides physiologiques ou pathologiques.

N° 51. — L'éthérification par dilution en milieu indifférent; par Victor BOULEZ.

(17.1.1924.)

Le mémoire de M. L. S. Glichitch, chef du Laboratoire des recherches des Etablissements A. Chiris, paru dans le *Bulletin de la Société chimique de France* du mois de septembre 1923, intitulé : « Dosage des alcools facilement déshydratables dans les huiles essentielles », dans lequel il est question assez longuement d'une méthode que j'ai publiée dans ce même *Bulletin* en 1907, t. **1**, p. 117 : « Sur l'éthérification des alcools terpéniques tertiaires spécialement du linalol et dosage de cet alcool dans les huiles essentielles », me semble devoir appeler de ma part une intervention, car ma méthode ayant été adoptée depuis son apparition comme la seule permettant de réaliser avec exactitude le dosage de ces alcools, il est possible que d'autres chimistes se trouvent dans le cas de M. Glichitch qui semble avoir ignoré, non seulement certains détails du mode opératoire, mais la modification que j'ai apportée à ma méthode et qui constitue une amélioration et une simplification, malgré qu'elle ait été publiée notamment dans les *Proceedings of the seventh International Congress of Applied Chemistry London*, May 27th to June 2d, 1909.

Un résumé du mode opératoire de ma méthode tel qu'il a été présenté à ce Congrès est donc d'actualité en remettant les choses au point et renseignant les intéressés.

Dans un ballon de 250 cc. je pèse 1 gr. environ de l'essence à examiner et 25 cc. de méta-xylène (pesant environ 22 gr.) addition de 40 gr. anhydride acétique, 3 gr. d'acétate de sodium fondu et ébullition de 9 heures environ.

Vérification du poids du flacon avant et après cuisson, le flacon étant surmonté du système évitant les pertes, afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu de pertes.

Après refroidissement, addition d'environ 50 gr. eau distillée, chauffage d'une demi-heure au bain-marie, séparation de l'eau à l'entonnoir à décantation. *Un seul* lavage à l'eau distillée chaude et le mélange xylène est recueilli dans un flacon sec dans lequel on met ensuite du sulfate de soude anhydre et après refroidissement, filtration.

Environ 5 gr. du filtrat sont rigoureusement pesés et après neutralisation exacte de l'acidité libre, 25 cc. de soude alcoolique sont

ajoutés et ensuite de la saponification, on effectue la titration des éthers formés.

Le linalol, le terpinéol et la terpine dont les deux hydroxyles sout acétylés, avaient été éthérifiés intégralement pour la première fois.

Le principe de ma méthode, d'ordre général, basé sur la dilution du corps à éthérifier dans un milieu indifférent, reçoit par cette modification une confirmation nouvelle, la dilution étant beaucoup plus forte encore que dans la première. Ce principe, sur lequel j'insiste encore, diffère complètement de celui admis jusqu'alors, le principe reconnu étant qu'il fallait absolument la plus grande concentration pour éthérifier un corps au maximum. De plus, comme je l'ai démontré, il ne faut pas que le diluant soit éthérifiable, mais indifférent.

Depuis, ce principe a reçu de nouvelles consécrations par des applications variées qui en ont été faites dont certaines sont même industrielles.

Le tableau ci-dessous comprenant des essences diverses montrera par des chiffres les résultats intéressants obtenus par ma méthode et en même temps la puissance éthérifiante qui lui est particulière :

Corps purs	Moyenne pour 100
Linalol	99.5
Terpinéol	100.0
Terpine	100.0

Essences	Méthode ancienne		Méthode Boulez	
	Éthers pour 100	Alcool libre pour 100	Éthers pour 100	Alcool libre pour 100
1. Linaloë	8.80	48.08	8.80	81.02
2. Linaloë	6.20	40.00	6.20	76.10
3. Cèdre	7.65	8.51	7.65	35.41
4. Patchouly	7.45	21.60	7.45	48.88
5. Petit-Grain Paraguay	31.35	28.00	31.35	45.16
6. Géranium d'Afrique	16.97	57.44	16.97	80.47
7. Géranium d'Afrique	18.60	51.93	18.60	67.23
8. Kuro-Moji	11 27	29.17	11.27	40.59
9. Lavande suspecte	34.23	27.70	34.23	39.71
10. Lavande	25.82	25.43	25.82	59.01
11. Lavande	31.52	23.05	31.52	51.07

Un avantage appréciable aussi de ma méthode quand on a peu d'essence à sa disposition ou que celles-ci sont chères, c'est de pouvoir faire le dosage avec de petites quantités.

N° 52. — Recherche des glycérides dans la cire d'abeille; par P. BOURCET.

(22.1.1924.)

La recherche des glycérides dans la cire jaune d'abeille représentait jusqu'ici une opération longue, délicate, dont les résultats étaient souvent incertains.

En appliquant à cette recherche l'élégante méthode de M. Denigès (1) pour la diagnose du méthylglyoxal, elle devient rapide et facile; je l'exécute de la façon suivante :

On saponifie 2 à 3 gr. de cire jaune d'abeille dans un gros tube à essais, chauffé au bain-marie bouillant, par 10 à 15 cc. de lessive de potasse, pendant 1 heure, en agitant souvent. On étend alors de 15 cc. d'eau, acidule légèrement par de l'acide sulfurique étendu au 1/4 et filtre. On prend 2 cc. de ce liquide filtré, on les mélange à 20 cc. d'eau de brome saturée et on porte au bain-marie bouillant pendant 20 minutes. Au bout de ce temps le mélange est parfois décoloré, le plus souvent il contient encore du brome qui lui donne une teinte jaunâtre ou rougeâtre. Dans ce dernier cas il est nécessaire de soumettre le liquide à une ébullition suffisamment prolongée accompagnée d'une vive agitation pour amener une décoloration complète.

Dans un tube à essais, mettre $0^{cc},1$ de solution alcoolique de codéine au 1/20e et 2 cc. du liquide traité par l'eau de brome, puis 5 cc. d'acide sulfurique pur ($d = 1,84$), agiter et porter durant 2 minutes au bain-marie bouillant. Après ces 2 minutes de contact on observe, si l'essai contenait de la glycérine, une belle coloration bleue teintée de vert.

Un très grand nombre d'essais pratiqués sur des échantillons authentiques de cire jaune d'abeille pure et des origines les plus diverses m'ont prouvé que dans les conditions que je viens d'indiquer, on n'obtient jamais la réaction de la glycérine et que, par conséquent, cette réaction positive démontre d'une façon formelle l'addition d'un glycéride à la cire examinée. Dans le cas d'une cire d'abeille blanchie, on peut trouver la réaction de la glycérine, puisque souvent le blanchiment se pratique sur de la cire additionnée de suif, mais quand il s'agit de cire jaune d'abeille, la présence de glycérine prouve nettement l'addition d'un glycéride animal ou végétal.

Cette réaction, décelant très facilement une addition de 1 0/0 en poids de glycéride quelconque, elle est d'une sensibilité très suffisante pour les besoins analytiques ordinaires, les additions frauduleuses devant dépasser ce taux pour présenter un intérêt à ceux qui les pratiquent.

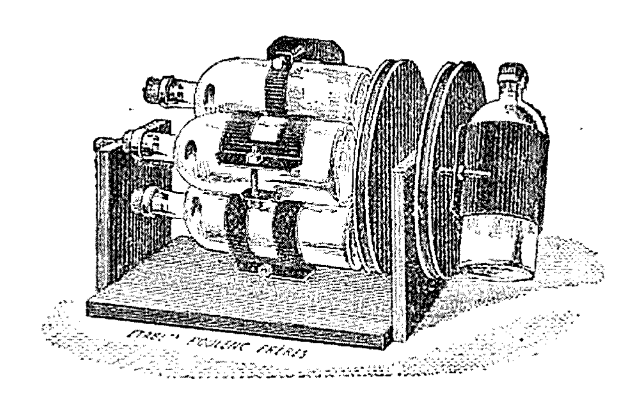
(1) Denigès, *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1896. — *Précis de chimie analytique*, 4e éd., p. 194 et seq.

N° 53. — Extraction par un solvant liquide de corps dissous ou dispersés dans un liquide non miscible avec le solvant; par M. Albert BRUNO.

(28.12.1923).

Nous croyons devoir réparer une omission déjà vieille en présentant à la Société chimique un appareil que nous avons construit en 1906, et présenté seulement au 1er Congrès International d'hygiène alimentaire, à Paris, cette même année. Bien que ce petit appareil très simple soit construit par la maison Poulenc, et largement employé, il a dû rester ignoré d'un certain nombre de nos collègues. Il porte 4 flacons ronds, de 250 à 375 cc. maintenus par des pinces autour d'un axe horizontal de rotation et entraînés, à une vitesse faible mais régulière, par un moteur : dynamo, turbine à eau ou moteur à air chaud. Pour ce dernier, nous avons signalé à la Société un dispositif capable de lui donner une vitesse uniforme, indépendante des variations de pression de la canalisation du gaz (1). Une rotation de 40 tours par minute environ est parfaitement convenable.

Ainsi, tout se passe pour les liquides introduits dans chaque flacon comme si leur contenant tournait autour de son axe propre,



supposé fixe. Il n'y a ni centrifugation ni émulsion, et la surface de contact des deux liquides, très grande, se renouvelle constamment. Même établi avec des moyens rudimentaires, ce dispositif fonctionne aussi bien que l'appareil à toile sans fin bien connu de Schlœsing, ne nécessite qu'une force insignifiante, se prête au travail en grandes séries, puisqu'on peut atteler autant d'unités qu'on veut l'une après l'autre. L'opération absolument automatique a lieu en vase clos, on est donc maître de l'atmosphère en nature et en pression.

On est également maître de la température : rustique et de faible encombrement, l'appareil peut aisément travailler dans une gla-

(1) Bruno, *Soc. chim.*, 1907, p. 661. Becs brûleurs de laboratoire à consommation constante.

cière, un thermostat, ou une étuve de dimensions courantes. Au moyen d'un bouchon à deux trous portant chacun un tube en verre de petit diamètre, un de nos collaborateurs, M. Sallé, réussit à soutirer soit le solvant, soit l'autre liquide sans perte appréciable.

Notre appareil rentre dans la catégorie des extracteurs discontinus, pour lesquels il faut, *si l'on vise à obtenir un résultat quantitatif*, remplacer le solvant arrivé à l'équilibre par du solvant pur, neuf ou rectifié à part, comme dans l'emploi de celui de MM. Javillier et de Saint-Rat (2), tandis que les modèles imaginés par MM. Fayolle et Lormand (3) sont continus et font rentrer sans cesse en action le solvant distillé.

Comme les auteurs précités, nous avions été conduits à rechercher surtout le moyen d'éviter la production d'émulsions.

Comme l'ont signalé MM. Javillier et de Saint-Rat, le corps extrait dans la technique Fayolle et Lormand, reste pendant l'opération à la température de distillation du solvant, mais il est à noter que celle-ci peut être basse avec un solvant assez volatil, d'autant plus que rien ne s'oppose à ce que ce dispositif fonctionne sous pression réduite.

D'autre part, dans la technique de MM. Javillier et de Saint-Rat, il semble aisé d'éviter la perte de solvant due au barbotage d'air en remontant l'autre liquide, moyennant de légères modifications, et d'éviter toute oxydation en fournissant au tube effilé renifleur un gaz inerte au lieu d'air.

Les moyens ne manquent donc pas, depuis les appareils à mercure de la métallurgie de l'or et la caractérisation classique de l'iode à l'aide du chloroforme, jusqu'aux techniques utilisées dans les usines et les laboratoires en chimie organique ou biologique et en analyse. Chaque cas particulier comporte une solution à préférer. Le coefficient de partage est largement modifiable par le choix du solvant et de la température les plus avantageux, et surtout par l'introduction dans le liquide à épuiser de corps capables de réduire ou d'annuler la solubilité du principe à rechercher ou à séparer quantitativement (salage, addition d'un peu d'acide, par exemple).

Inversement, on peut parfois bloquer dans la solution tel principe qu'on préfère ne pas extraire (addition d'une solution ferrique à du vin riche en tanin dans lequel on se propose de rechercher la saccharine au moyen d'éther). D'autres fois, on brise tout obstacle au départ du corps à extraire au moyen de réactifs énergiques, acides ou alcalins (butyrométrie volumétrique ou pondérale du lait).

Dans l'extraction discontinue, chaque épuisement sera plus vite à l'équilibre si les surfaces de contact sont aussi grandes et aussi vite renouvelées que possible, et le non-extrait après le N^{ième} épui-

(2) MM. JAVILLIER et DE SAINT-RAT, *Soc. chim.*, 25-5-1923, p. 996. Sur un dispositif pour l'épuisement continu de solutions par des solvants sans emploi de la chaleur.

(3) FAYOLLE et LORMAND. Appareil de perforation pour épuisement des liquides par les liquides (liquides non miscibles). Communication faite au 2e Congrès de la Chimie industrielle, 2 juillet 1922, Marseille.

sement sera la puissance N de la fraction exprimant le premier résidu $\left[\text{exemple } \left(\frac{1}{12}\right)^n\right]$.

L'écart théorique peut donc se figurer sur une branche d'exponentielle devenant plus ou moins rapidement asymptote à l'axe, si l'on veut parler algébriquement. En pratique, la méthode déjà ancienne de Schlœsing pour doser la nicotine donne de bons résultats avec 3 épuisements.

Lorsque l'étude des courbes de solubilité ne permet pas de réaliser commodément des conditions favorables à un bon coefficient de partage, il paraît préférable de recourir à une extraction continue, c'est-à-dire à une technique ramenant continuellement du solvant pur au contact de la solution à épuiser, pour n'être pas conduit à un nombre trop grand de manipulations. Il est d'ailleurs facile, par un robinet purgeur, d'extraire périodiquement la solution obtenue, et de la remplacer par un égal volume de solvant neuf, sans interrompre l'épuisement, si l'on a des raisons spéciales de craindre l'altération du corps extrait.

On conçoit aisément qu'on puisse trouver dans cette voie d'excellentes méthodes automatiques quantitatives et même des micro-méthodes, mais trop de laboratoires sont restés trop longtemps fidèles, pensons-nous, aux modèles variés et bien imparfaits d'entonnoirs à décantation.

VALENCES POSITIVES ET NÉGATIVES

Conférence faite devant la Société chimique de France le 22 février 1924.

Par M. William A. NOYES

Professeur à l'Université d'Illinois.

Monsieur le Président, Mesdames et Messieurs,

Je vous remercie pour vos si aimables paroles. C'est pour moi un grand plaisir de parler ce soir devant votre Société. Un de vos écrivains a appelé la Chimie une science française. Bien que ce ne soit plus exact — la Chimie appartenant au monde entier et aucune nation ne pouvant la revendiquer — il est certain que depuis l'époque de Lavoisier, il ne s'est pas produit dans notre science de révolution qui soit comparable avec celle qu'il a faite : la Chimie construit encore sur les solides fondations qu'il a posées.

Lavoisier considérait l'oxygène comme l'élément central des combinaisons chimiques. Il reconnaissait spécialement l'existence des acides, des bases et des sels. Les acides étaient des combinaisons de métalloïdes avec l'oxygène ; les bases étaient des combinaisons de métaux avec le même élément et les sels étaient des combinaisons d'acides avec des bases. Cela renforçait le caractère dualistique de la combinaison chimique ; cette combinaison est due à l'affinité existant entre deux éléments ou deux groupes de caractère opposé. Lorsque Davy démontra la relation intime existant entre les forces chimiques et les forces électriques, ces idées fondamentales de Lavoisier étaient courantes parmi les chimistes et il était naturel pour Davy et Berzélius d'en tirer l'ancienne théorie électro-chimique.

Dans ce système, l'oxygène restait essentiellement neutre dans ses propriétés électriques, étant considéré comme positif vis-à-vis des métalloïdes et négatif vis-à-vis des métaux. Les acides étaient supposés retenir le caractère négatif des métalloïdes et les bases le caractère positif des métaux. Cette théorie domina dans l'esprit des chimistes pendant un demi-siècle.

Cependant, dans la 3e décade du XIXe siècle, Dumas découvrit que le chlore, élément négatif, pouvait remplacer l'hydrogène positif dans l'acide acétique, sans changer les propriétés chimiques générales de la combinaison. Cette découverte fut saluée par une brillante satire de Wöhler sous le pseudonyme de « S. C. H. Windler » (jeu de mots qui veut dire trompeur), et Berzélius fit de vains efforts pour expliquer les nouvelles combinaisons par l'ancienne théorie.

Pendant les vingt années qui suivirent la découverte de la substitution, Gerhardt et Laurent développèrent la théorie des types, Frankland, la théorie de la valence et Couper et Kekulé, celle de l'enchaînement des atomes. A partir de 1860, tous les chimistes du monde suivirent avec empressement ces directions et établirent la structure de plusieurs combinaisons chimiques; la science de la chimie organique se développa sans qu'il fût aucunement question des forces électriques. A l'occasion, les termes positif et négatif étaient appliqués à certains atomes ou groupes, mais c'était simplement un reste de la vieille théorie électro-chimique. Ces mots étaient employés sans aucune relation précise avec les propriétés électriques.

Par l'étude des électrolytes, on revint à reconnaître les relations intimes existant entre les forces chimiques et les forces électriques, mais l'ancienne théorie électro-chimique avait été si complètement discréditée que la vraie signification des nouvelles découvertes ne fut pas reconnue. Les chimistes, dont la grande majorité fut bientôt occupée à développer la science de la structure des combinaisons organiques, en vinrent à considérer l'affinité chimique comme quelque chose n'ayant aucune connection avec les forces électriques. Aujourd'hui, ce point de vue est encore tacitement accepté par bien des chimistes. Je crois qu'il est possible de démontrer, à la lumière de nos connaissances actuelles, que les forces qui retiennent des atomes dans leurs combinaisons sont des forces électriques.

Dès 1859, Hittorf (1) démontra que, dans l'électrolyse, les ions positifs vont à la cathode, les ions négatifs à l'anode à *différentes vitesses*. Même avant cela, Clausius (2) avait signalé que, dans l'électrolyse, il doit y avoir un échange continuel entre les ions des électrolytes, mais ce ne fut que vingt ans plus tard qu'Arrhenius (3) présenta clairement les faits qui démontrent que, dans les solutions diluées, bien des électrolytes se divisent presque complètement en ions. Les ions ne sont pas indépendants, puisque, dans une solution, le nombre des ions positifs doit toujours être sensiblement égal au nombre des ions négatifs; mais sous d'autres rapports les ions sont des entités indépendantes dans le même ordre d'idées que les molécules.

En chimie minérale, l'idée que, dans une solution, les réactions

(1) Hittorf, *Pogg. Ann.*, 1859, t. **106**, p. 337, 513.
(2) Clausius, *Pogg. Ann.*, 1857, t. **106**, p. 347.
(3) Arrhenius, *Zeit. phys. Chem.*, 1887, t. **1**, p. 637.

chimiques se produisent entre les ions positifs et les ions négatifs fut vite adoptée et fournit un fondement très satisfaisant pour le développement de la chimie physique. Cette chimie physique fut souvent dénommée par ceux qui s'y étaient adonnés « chimie générale ». Ils négligeaient le fait que ces principes n'étaient pas appliqués dans le vaste domaine de la chimie organique. Deux importantes questions n'avaient pas été posées : Qu'arrive-t-il aux charges électriques des ions lorsque-ceux-ci se réunissent en molécules, et y a-t-il des forces électriques quelconques parmi les atomes des non-électrolytes ? La deuxième de ces questions fut vaguement posée par vant'Hoff (1) en 1895. Il suggéra que la formation de l'ozone, en présence du phosphore humide, pourrait bien être due aux ions de l'oxygène. Il ne semble pas avoir jamais développé cette idée en une théorie définitive. Peu de temps après, en essayant l'expérience de Hofmann pour démontrer la composition de l'ammoniaque, j'employai par accident une solution diluée d'ammoniaque et le tube rempli de chlore dans lequel l'ammoniaque fut ajoutée donna seulement un sixième de son volume d'azote. Après avoir étudié cette réaction avec un de mes étudiants, M. Lyon (2) ; nous démontrâmes que la perte d'azote était due à la formation de trichlorure d'azote. J'expliquai cette réaction en supposant que le chlore libre se divise en atomes positifs et négatifs et aussi que le chlorure d'azote formé contient des atomes positifs de chlore.

Tandis que les idées exprimées dans mon article étaient immédiatement adoptées par le professeur Stieglitz (3) qui avait déjà employé le même point de vue daus ses cours aux étudiants, et que Lapworth (4) s'exprimait d'une manière tout à fait indépendante sur la division du brome en ions positifs et négatifs, A. A. Noyes (5) signala qu'une ionisation de l'ammoniaque en azote et hydrogène telle que je la supposais dans dans mon article, devrait causer sa décomposition spontanée. Cela me conduisit à répondre (6) que l'ionisation peut se produire *pendant* les réactions chimiques. Nous y reviendrons. En 1904, Sir Joseph Thompson (7) proposa la première théorie déterminée alliant la combinaison chimique avec les propriétés des électrons. Il vaut la peine de constater comment, en science, bien souvent, les expériences et les idées qui semblent n'avoir aucune corrélation, convergent vers quelque importante théorie. Des convergences de cette espèce nous donnent la hardiesse de croire que nous pénétrons plus avant dans les secrets du monde qui nous entoure. Déjà, dans la 3[e] décade du XIX[e] siècle, la loi de Faraday démontra qu'il devait y avoir une unité électrique quelconque inséparable des atomes chimiques.

(1) Vant'Hoff, *Zeit. phys. Chem.*, 1895, t. **16**, p. 411.
(2) Noyes et Lyon, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1901, t. **23**, p. 463.
(3) Stieglitz, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1901, t. **23**, p. 796.
(4) Lapworth, *Journ. Chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 267.
(5) A. A. Noyes, *Zeit. phys. Chem.*, 1902, t. **41** p. 178.
(6) Noyes, *Chem. News.*, 1904, t. **90**, p. 228.
(7) J. J. Thompson, *Phil. Mag.*, 1904, t. **7**, p. 237.

Mais, ce ne fut que cinquante ans plus tard, qu'Helmholtz (1), dans sa conférence Faraday, parla d'un *atome d'électricité*. Cependant, même Helmholtz, n'avait qu'une bien vague idée du sens dans lequel ce mot doit être employé. Ce ne fut que bien plus tard, que la physique et la science en général consentirent à admettre que les objets matériels et même l'énergie ont un caractère atomique et que les équations différentielles ne peuvent pas être employées à résoudre tous les problèmes de la nature.

En 1879, Crookes (2) découvrit les rayons cathodiques qui sont des fleuves d'électrons projetés hors de la cathode dans le vide. Il démontra la nature matérielle des rayons en faisant tourner un petit moulin avec des vannes placées sur leur parcours et il fit voir aussi leur nature électrique en les faisant dévier au moyen d'un aimant. En 1897, Sir Joseph Thompson (3) nous donna la première mesure de la masse de l'électron, et Kaufmann (4) arriva aussi à des idées très claires sur la nature des rayons cathodiques.

Dans sa première hypothèse au sujet de la structure des atomes, et de la nature de la combinaison chimique, Thompson supposait que les électrons étaient entourés d'une sphère d'électricité positive et que, dans la combinaison chimique, les électrons passent d'un atome à un autre, les atomes étant maintenus ensemble par des charges statiques. Cette hypothèse de la structure des atomes, que Thompson considérait à ce moment-là comme une hasardeuse conjecture, est maintenant abandonnée, et les physiciens et les chimistes semblent admettre que les atomes consistent en noyaux positifs entourés d'électrons. Les expériences de Rutherford et de ses collègues sur la dissémination des particules alpha, et les théories de Bohr, G. N. Lewis, Kossel, Langmuir, Sommerfeld, Mc Clelland et autres ont toutes pris cette direction.

Sans accepter l'hypothèse de Thompson sur la structure atomique, un certain nombre de chimistes adoptèrent l'idée que les électrons peuvent passer d'un atome à un autre et que les deux atomes sont alors tenus ensemble par leurs charges statiques. Falk et Nelson (5), Fry (6), Stieglitz (7); L. W. Joues (8) et d'autres ont employé cette hypothèse pour expliquer la combinaison des atomes en composés organiques.

Eu 1908, Ramsay (9), dans une conférence sur « l'Electron considéré comme un Elément », suggéra qu'un électron pouvait main-

(1) Helmholtz, *Journ. Chem. Soc.*, 1881, t. **39**, p. 290.

(2) Crookes, *Chem. News.*, 1878, t. **38**. p. 297; 1879, t. **39**, p. 155; t. **40**, p. 91, 104, 127.

(3) J. J. Thompson, *Phil. Mag.*, 1897, t. **44**, p. 293.

(4) Kaufmann, *Ann. Physik.*, 1897, t. **61**, p. 544.

(5) Falk et Nelson, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1910, t. **32**. p. 1637.

(6) Fry, *Zeit. phys. Chem.*, 1911, t. **76**, p. 385, 398, 591; *Am. Chem. Soc.*, 1912, t. **34**, p. 664.

(7) Stieglitz, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1914, t. **36**. p. 272, et plusieurs autres articles.

(8) L. W. Jones, *ibid.*, 1914, t. **36**, p. 126.

(9) Ramsay, *Journ. Chem. Soc.*, 1904, t. **93**, p. 774.

tenir ensemble deux atomes positifs. Stark (1) fit une suggestion similaire.

En 1916, le professeur G. N. Lewis (2) proposa une théorie de la structure atomique qui attira grandement l'attention. Langmuir (3) l'a interprétée et développée très habilement. Les deux conceptions principales de cette théorie sont que dans les unions non-polaires deux électrons forment le lien entre les atomes, et que les atomes ont une très forte tendance à obtenir un octet complet d'électrons dans leur enveloppe extérieure.

En acceptant la théorie du professeur Lewis, qu'une paire d'électrons fournit la liaison entre les atomes chimiques, je désire discuter ce soir trois propositions :

1° Dans plusieurs, si ce n'est dans toutes les réactions, la paire d'électrons reste avec un des atomes qui se séparent. Quand la tendance à rester avec un des deux atomes plutôt qu'avec l'autre est très marquée, il est naturel d'appeler l'atome qui s'attache aux électrons négatif, et l'autre atome, positif.

2° Il est impossible de tirer une ligne de séparation entre les liaisons polaires et non-polaires. Bien des soi-disant liaisons non-polaires se séparent, dans les réactions, en parties positives et négatives et il est possible que les soi-disant liaisons polaires tiennent ensemble des atomes en configurations stables et qu'elles ne s'ionisent pas toujours à un haut degré dans les solutions;

3° Les paires d'électrons-valences roulent probablement sur des orbites, conformément à la théorie de Bohr.

Pour les liens dits « polaires » la théorie du professeur Lewis diffère seulement de la théorie positive-négative en ce qu'elle est plus précise. Ainsi, il suppose qu'un atome neutre de chlore a sept électrons de valence, et un atome neutre de sodium, un seul. Quand ces deux atomes s'unissent, l'électron de valence du sodium va à l'atome de chlore, le rendant négatif, tout en laissant l'atome de sodium rester positif. Nous pouvons représenter cela par le diagramme suivant pour désigner les électrons de valence :

$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^- Na^+$.

Pour les liaisons non-polaires, la théorie du professeur Lewis est généralement supposée être incompatible avec la théorie positive-négative. J'ai récemment démontré que ceci n'est pas exact si nous en référons au principe que j'ai supposé en 1904 (4), c'est-à-dire *que la séparation des molécules en parties positives et négatives se produit pendant les réactions chimiques.*

Ceci peut être illustré par la formation et la décomposition de chlorure d'azote. M. Haw et moi (5), nous avons montré que la

(1) STARK, *Prinzipien der Atomdynamik, III Die Elektricitat im chemischen Atom,* Leipzig, 1915.

(2) G. N. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 762.

(3) LANGMUIR, *ibid.*, 1919, t. **41**, p. 868, 1543.

(4) NOYES, *Chem. News*, 1904, t. **90**, p. 228.

(5) NOYES and HAW, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. **42**, p. 2167; NOYES, *ibid.*, 1920, *t.* **42**, p. 2175.

réaction primaire eutre le chlore et l'ammoniaque est réversible et peut se produire en l'absence de l'eau. La réaction est :

$$4NH^3 + 3Cl^2 \rightarrow NCl^3 + 3NH^4Cl$$

$$NCl^3 + 4HCl \rightarrow NH^4Cl + 3Cl^2$$

Ces réactions sont expliquées d'une manière très simple par la théorie positive-négative. Le chlore libre, Cl^2, se séparant en atomes de chlore positifs et négatifs, s'ajoute à l'ammoniaque comme le ferait l'acide chlorhydrique, donnant le composé $NH^3Cl^+Cl^-$, qu'on peut nommer chlorure de chloroammonium. Celui-ci se décomposerait en chloroamine NH^2Cl, et acide chlorhydrique. Deux répétitions de ce processus donneraient le chlorure d'azote. On peut l'appeler trichloroamine et le considérer comme un dérivé de l'ammoniaque dans laquelle trois atomes positifs de chlore ont pris la place de l'hydrogène.

La réaction inverse est quantitative et c'est la réaction la plus exacte pour déterminer le chlorure d'azote. L'acide chlorhydrique s'ajoute au trichlorure formant le chlorure de trichloroammonium, $NCl_3H^+Cl^-$. Ceci perd un atome positif et un atome négatif de chlore laissant la dichloroamine $NHCl^2$. Deux répétitions amènent au chlorure d'ammonium et au chlore libre comme produits finaux.

La réaction peut être expliquée aussi bien par la théorie du professeur Lewis. Le composé formé par l'action du chlore sur l'ammoniaque et ses produits de décomposition est :

$$\begin{array}{c} \mathrm{Cl} \\ \cdot\cdot \\ \mathrm{H : N : H : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}} :} \\ \mathrm{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \mathrm{Cl} \\ \cdot\cdot \\ \mathrm{H : N :} \\ \cdot\cdot \\ \mathrm{H} \end{array} + HCl$$

Nous n'avons qu'à supposer que, dans cette réaction chimique et dans d'autres, la paire d'électrons qui sont supposés former le lien entre deux atomes, reste avec l'un ou l'autre des atomes quand ils se séparent, pour donner une explication qui est pratiquement identique à l'explication donnée par la théorie positive-négative. Dans ce cas l'atome d'azote s'attache d'une façon permanente à sa paire d'électrons et les atomes de chlore s'en séparent en emportant seulement six électrons. Ces atomes sont positifs et très réactifs.

Le point de vue présenté ici est fortement appuyé par la conduite des solutions d'acide hypochloreux. Selon la théorie positive-négative, le chlore de cet acide est positif. L'acide devrait, par conséquent, être amphotère, c'est-à-dire, il devrait s'ioniser comme acide et comme base. M. Wilson (1), à ma suggestion, a déterminé la conductivité de l'acide dilué et d'une solution de l'acide hypo-

(1) Noyes et Wilson, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1630.

chloreux à laquelle de l'hydroxyde de sodium a été ajouté. En laissant les solutions couler sur les électrodes dans l'appareil, les produits de décomposition qui sont intervenus dans les observations précédentes ont été emportés et de bonnes constantes ont été obtenues. Les résultats ont démontré une conductivité, $k = 6{,}7.10^{-10}$ due à l'ionisation comme acide.

Un essai pour déterminer l'ionisation comme base en ajoutant une solution d'un millième normal d'acide nitrique à la solution ne donna aucun résultat.

Mais les expériences suivantes démontrèrent, cependant, que cette ionisation se produit. Presque par hasard, nous avons trouvé un vieil article de Balard (1) dans lequel il constate que, par le traitement d'une solution d'acide hypochloreux avec le nitrate de calcium, le gaz de l'acide hypochloreux est mis en liberté. Dans ce temps-là, le nom d'acide hypochloreux était employé pour le composé que nous nommons monoxyde de chlore. Jakowin (2) montra, au moyen de l'abaissement de température de congélation, qu'en solution l'acide hypochloreux a la formule HClO et non Cl^2O. Pour déterminer si l'acide hypochloreux passe à la phase gazeuse comme HClO ou comme Cl^2O, un volume d'air mesuré fut dirigé à travers une solution de l'acide à 25°, puis à travers un tube contenant du nitrate de calcium anhydre et dans une boule à potasse pesée contenant de l'hydroxyde de sodium. En titrant la solution d'hypochlorite, il fut montré que le gaz absorbé était du monoxyde de chlore, ce qui confirmait l'observation de Balard. L'augmentation de poids du tube, contenant le nitrate de calcium, correspondait au poids de la vapeur d'eau que devait contenir le volume d'air connu, saturé à 25°. Si l'acide hypochloreux avait quitté la solution comme acide hypochloreux, l'augmentation du poids aurait été plus grande que cela à cause du poids de l'eau dérivée de la décomposition de l'acide. La différence est si forte qu'il n'est pas possible de douter que la phase gazeuse, au-dessus d'une solution d'acide hypochloreux à 25°, contient du monoxyde de chlore et non de l'acide hypochloreux. Il est formé par la combinaison d'un ion potitif du chlore, Cl^+, avec un ion d'hypochlorite négatif, ClO^-.

La réaction entre l'acétone et l'hypochlorite de sodium vient, en outre, fortement à l'appui de l'opinion que dans plusieurs réactions, les molécules se séparent d'une manière définitive en parties positives et négatives. Dans la formule suivante de la réaction, les électrons sont représentés par des points et ils sont placés près des atomes auxquels ils s'attachent, et qui, par conséquent, deviennent négatifs pendant la séparation temporaire :

$$\begin{array}{ccccccc} & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{Cl} \\ & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & & \cdot\cdot \\ \mathrm{CH^3CO:} & \mathrm{C} & \mathrm{:H + 3Na\ :} & \mathrm{O} & \mathrm{:Cl = 3Na\ :O:H + CH^3CO:} & & \mathrm{C:Cl} \\ & \cdot\cdot & & \cdot\cdot & & & \cdot\cdot \\ & \mathrm{H} & & & & & \mathrm{Cl} \end{array}$$

(1) Balard, *Ann. Chim. phys.* (2), 1834, t. 57, p. 272-273.
(2) Jakowin, *Zeit. phys. Chem.*, 1899, t. 29, 632.

Il paraît tout à fait impossible d'expliquer pourquoi l'hydroxyle s'unirait au sodium et le chlore au carbone par l'hypothèse de vraies réunions non-polaires.

La théorie de l'oxygène de l'hypochlorite s'attachant à la paire d'électrons et du chlore s'en séparant en ions positifs, nous donne une explication très simple.

Je pense que ces exemples montrent clairement que la différence, entre les liaisons polaires et non-polaires, est une différence de *degré* et non d'*espèce*. Il y a tout autant de preuves évidentes que les solutions d'acide hypochloreux et d'hypochlorite de sodium contiennent des ions positifs de chlore qu'il y a de preuves que les solutions d'acides faibles contiennent des ions hydroxyles de l'eau. Toutes les discussions d'indicateurs, dans la littérature courante, adoptent cette opinion.

En employant le terme « polaire » pour désigner des réunions d'atomes qui se séparent en parties positives et négatives, l'hydrogène montre tous les degrés de polarité, depuis l'ionisation complète d'acides forts en solutions diluées, jusqu'à ces composés du carbone dans lesquels il est difficile de prouver qu'il existe une polarité quelconque. Cependant, dans quelques composés du carbone, la polarité peut être certainement montrée. Dans la réaction reversible entre les formes cétoniques et énoliques :

$$R{-}CO{-}CH^2{-}R \rightleftarrows R{-}C(OH){=}CH{-}R$$

il ne peut y avoir aucun doute, que l'hydrogène de la forme énolique est acide. Mais, si l'hydrogène se sépare de l'oxygène dans la forme positive, l'atome de carbone qui le reçoit doit garder la paire d'électrons par laquelle il était réuni à l'autre atome de carbone, et cet autre atome de carbone doit être positif, c'est-à-dire sans sa paire d'électrons, quand il se réunit à l'oxygène négatif. Dans la condensation aldolique :

$$2CH^3{-}CHO \rightarrow CH^3CHOH{-}CH^2CHO$$

l'atome d'hydrogène qui abandonne le groupe méthyle pour s'unir à l'oxygène de l'autre molécule, doit sûrement le faire dans la forme positive. En d'autres termes, l'union entre l'hydrogène et le carbone dans le groupe du méthyle est « polaire ». Ces exemples pourraient être indéfiniment multipliés.

Il a été objecté, à la théorie positive-négative, qu'elle suppose une différence entre les atomes d'une molécule de chlore. La conception de cette théorie, donnée ici, — qui a été d'abord présentée devant la Société Faraday (1) à un symposium sur la théorie électro-

(1) NOYES, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, t. 19, p. 478, 572; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2559. LEWIS, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, t. 19, p. 454.

nique de la valence, l'été dernier, — ne rend pas cette supposition nécessaire. La réaction entre l'eau et le chlore est formulée :

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}: + H:\ddot{\underset{..}{O}}:H \rightleftarrows H:\ddot{\underset{..}{Cl}}: + H:\ddot{\underset{..}{O}}:Cl$$

Les molécules symétriques du chlore se séparent en deux parties non symétriques pour donner des composés dans lesquels les atomes du chlore sont respectivement négatifs et positifs.

On objecte aussi que la réaction de plusieurs composés se produit d'une manière équivoque, des réactions indiquant un caractère positif, d'autres un caractère négatif pour le même atome. Ainsi, le chlore de l'acide hypochloreux doit s'ajouter à l'éthylèue dans la forme positive, mais la chlorhydrine éthylénique est hydrolysée en glycol et en acide chlorhydrique :

$$CH^2 : CH^2 + HClO = CH^2Cl\text{-}CH^2OH$$

$$CH^2Cl\text{-}CH^2OH + HOH = CH^2OH\text{-}CH^2OH + HCl$$

Dans la formation de la chlorhydrine l'atome de carbone qui reçoit le chlore est négatif, tandis que celui qui reçoit l'hydroxyle est positif, mais dans l'hydrolyse les deux électrons entre le carbone et le chlore vont avec le chlore, laissant un atome positif de carbone pour recevoir l'hydroxyle qui prend sa place.

J'ai essayé de montrer que plusieurs de ces soi-disant liens « non-polaires » sont, en réalité, de caractère polaire. Je voudrais maintenant *discuter* les preuves que les liens polaires peuvent contenir des atomes en configurations définies et qu'ils ne produisent pas toujours des composés à un haut degré d'ionisation.

En développant la théorie Lewis-Langmuir, on a beaucoup insisté sur le fait que l'analyse par les rayons X du chlorure de sodium indique que chaque atome de sodium est entouré de huit atomes de chlore et que chaque atome de chlore est entouré de huit atomes de sodium. On en tire la conclusion qu'aucun atome de sodium n'est lié à un atome spécial de chlore, et que l'attraction est la même pour chacun des atomes qui l'entourent. Cette conclusion est probablement vraie pour le cristal, mais si l'on convertit du chlorure de sodium en vapeur, chaque atome de sodium a un seul atome de chlore. La liaison polaire ne tient que deux atomes ensemble.

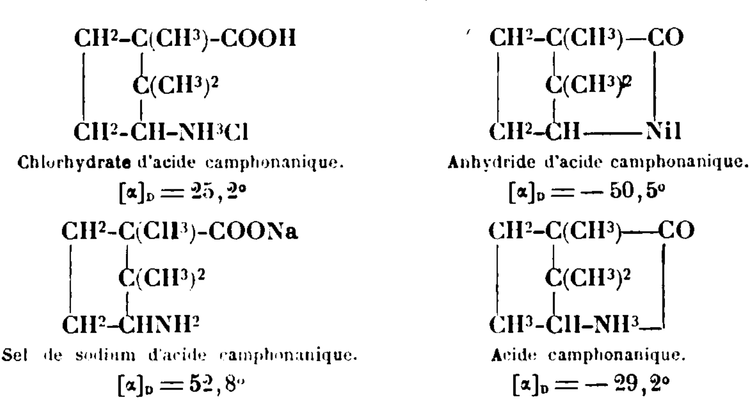
Dans un sens à peu près similaire nous avons montré, M. Porter (1) et moi, que la valence polaire entre un groupe ammonium et l'oxygène d'un groupe carboxyle peut tenir les deux ensemble comme une partie d'un anneau fixe.

Le composé d'acide camphonanique peut être préparé avec de l'acide *d*-camphorique. Si une molécule d'hydroxyde de sodium est ajoutée à la solution du sel, l'aminoacide libéré est neutre dans sa réaction et est lévogyre. L'addition d'une deuxième molécule

(1) NOYES et PORTER, *J. Amer. chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 192.

d'hydroxyde de sodium, formant le sel de sodium, fait redevenir la solution dextrogyre. L'anhydride cyclique formé par l'acide camphonanique par la perte de l'eau est lévogyre. Ces faits et bien d'autres que je n'ai pas le temps de vous citer ici, me conduisent à la conclusion que la liaison polaire du sel d'ammonium contient le composé dans une configuration cyclique stable.

Les formules et les rotations sont (1) :



Chlorhydrate d'acide camphonanique. $[\alpha]_D = 25,2°$

Anhydride d'acide camphonanique. $[\alpha]_D = -50,5°$

Sel de sodium d'acide camphonanique. $[\alpha]_D = 52,8°$

Acide camphonanique. $[\alpha]_D = -29,2°$

Si l'on ajoute du bromure d'éthyle à de l'oxyde de triméthylamine, du bromure de triméthyléthoxyammouium est formé. Selon la théorie du professeur Lewis, cela nous donne la formule suivante :

$$\begin{matrix} & CH^3 & & & & & CH^3 & & \\ CH^3 : & \ddot{N} & : O : C^2H^5 + C^2H^5Br = (CH^3 : & & & & \ddot{N} & : O : C^2H^5)^+ : & \ddot{Br} : \\ & CH^3 & & & & & CH^3 & & \end{matrix}$$

En traitant ce sel avec de l'oxyde d'argent, la base est formée. On lui donne la formule :

$$\begin{matrix} & CH^3 & & & \\ (CH^3 : & \ddot{N} & : O : C^2H^5)^+ : & \ddot{O} & : H^- \\ & CH^3 & & & \end{matrix}$$

Ceci est un composé quaternaire et devrait être une base forte. Dans un article que nous avons publié, M. Hibben (2) et moi, il a été montré que le sel et la base peuvent être tous deux électrolysés normalement, mais qu'il est nécessaire d'avoir une différence de potentiel de 100 volts, pour pousser les ions de la base à travers la solution, approximativement à la même vitesse que celle à

(1) Les rotations sont données sur la base de l'équivalent d'un gramme d'acide libre dans 1 cc. de la solution.

(2) NOYES et HIBBEN, *J. Amer. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 355.

laquelle un courant de 10 volts pousserait les ions du sel. Il s'ensuit que la plupart des ions hydroxyles restent attachés aux ions positifs dans la solution. Il me semble probable que l'hydroxyle est attaché ici à l'azote par ses électrons de valence et que dans ces composés l'azote est pentavalent, comme le soufre est certainement quadrivalent dans l'iodure de triméthylsulfonium. Ici, les opinions diffèrent et il ne faut pas être dogmatique.

En 1904, Abegg (1) publia un essai dans lequel il exprimait l'opinion que les électrons sont en rapport avec les affinités chimiques. Dans ce même essai, il émit l'idée de valences principales et de contre-valences; le professeur Lewis me dit que cette idée l'a influencé pour développer sa théorie des huit électrons dans l'enveloppe extérieure des atomes. Suivant le principe d'Abegg, la somme des valences « principales » et des « contre-valences » pour un élément est 8. Ainsi le carbone montre une valence négative de 4 pour l'oxygène et une valence positive de 4 pour l'hydrogène. L'azote montre une valence négative de 3 comme total dans l'ammoniaque et une valence positive de 5 dans l'acide nitrique. Le soufre a des valences similaires de 2 et 6, le chlore de 1 et 7. Les composés d'azote ou de soufre montrant des valences négatives de 3 ou 2, peuvent additionner deux atomes ou groupes de polarité opposée. Ainsi, l'ammoniaque additionne de l'acide chlorhydrique et le sulfure d'éthyle additionne de l'iodure d'éthyle. Ces relations ne semblent pas être considérées avec autant de soin qu'elles devraient l'être dans une partie des discussions de la théorie Lewis-Langmuir. Il y a onze ans, j'avais signalé (2) que, puisque l'azote a une valence négative dans le chlorure d'azote et une valence positive dans l'acide nitreux et dans le chlorure de nitrosyle, O=N-Cl, il semblait possible que du trichlorure d'azote puisse être formé, qui s'hydrolyserait en acides nitreux et chlorhydrique. Comme l'oxyde nitrique est formé par l'union de l'azote et de l'oxygène dans l'arc électrique, il semblait possible qu'un composé similaire de chlore puisse être obtenu de la même manière. Les difficultés de l'expérience furent considérables, mais finalement mes étudiants et moi (3), nous démontrâmes que si un composé de cette espèce se forme, il se décompose avant de s'échapper de l'arc. Je n'ai pas entièrement abandonné la recherche d'un composé d'azote et de chlore qui contiendrait du chlore négatif. Pour le moment, l'évidence soutient le point de vue de Lewis et Langmuir, qu'un tel composé est impossible. Le fait que le chlorure nitrosyle s'hydrolyse en acides nitreux et chlorhydrique, démontre que le chlore est négatif, s'attachant à la paire d'électrons quand elle se sépare de l'azote. La théorie Lewis-Langmuir ne nous donne aucune raison satisfaisante expliquant pourquoi l'atome d'azote s'attacherait aux électrons dans les réactions du trichlorure d'azote et pourquoi il les abandonnerait dans les réactions du chlore nitrosyle.

Dans les diazocomposés, un des atomes de l'azote dérive d'un

(1) Abegg, *Zeit. anorg. Ch.*, 1904, t. **39**, p. 336, 344.
(2) Noyes, *J. Amer. chem. Soc.*, 1913, t. **35**, p. 767.
(3) Noyes, *J. Amer. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 1774.

groupe aminé et devrait être négatif, tandis que l'autre dérive de l'acide nitreux et devrait être positif. Ceci m'amena à supposer qu'un diazocomposé aliphatique du type $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!C{=}N^2$ pourrait être optiquement actif. Nous avons démontré, M. Chiles et moi (1), que cela est exact pour six composés différents. Si nous acceptons la formule de Curtius, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ (N‖N), un des atomes d'azote doit être positif et l'autre négatif. Si nous acceptons la formule d'Angeli-Thiele, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>\!C\overset{\pm}{\underset{\mp}{}}N{\equiv}N$, un des atomes d'azote doit avoir une valence positive et une valence négative, comme dans tous les composés d'ammonium. Dans l'un et l'autre cas, la distinction entre les valences positives et les valences négatives, paraît être établie. Elle est d'un caractère tel qu'elle cause de l'asymétrie dans un composé du carbone.

Meisenheimer (2) a montré que l'addition d'iodure de méthyle à de l'oxyde de triméthylamine suivi du remplacement de l'iode par l'hydroxyle (3) avec de l'oxyde d'argent, donne un composé différent de celui qui est produit par l'interaction du méthoxyde de sodium avec le chlorure de triméthylhydroxyammonium :

$$(CH^3)^3N{=}O \rightarrow [(CH^3)^3NOCH^3]I \rightarrow [(CH^3)^3NOCH^3]OH$$

$$[(CH^3)^3NOH]Cl \rightarrow [(CH^3)^3NOH]OCH^3$$

Le premier composé donne de la formaldéhyde, par sa décomposition, le deuxième de l'alcool méthylique. L. W. Jones (4) a expliqué ces relations en supposant que le groupe méthoxy formé par l'addition de l'iodure de méthyle à l'oxyde d'amine, contient de l'oxygène positif. D'autre part, Langmuir (5) suppose que ces groupes sont joints à l'azote par une « co-valence » ordinaire et que la formule de l'oxyde d'amine elle-même doit s'écrire $(CH^3)^3N:\ddot{\underset{..}{O}}:$, l'oxygène étant uni à l'azote par une simple « co-valence ». Cette formule est incompatible avec deux faits très importants : 1° On ne connaît pas d'autre dérivé de l'ammoniaque dans laquelle elle s'unit à un atome négatif sans ajouter aussi un atome d'hydrogène ou un groupe positif; 2° Parmi plusieurs milliers de composés organiques de structure bien établie, on n'en connaît pas un seul dans lequel l'atome d'oxygène est univalent, c'est-à-dire dans lequel, suivant la théorie de Lewis-Langmuir, l'atome d'oxygène est relié à un autre atome par deux électrons de valence seulement. Je crois que le Dr Langmuir a été induit en erreur par ses règles empiriques pour déterminer le nombre des co-valences dans

(1) Chiles et Noyes, *J. Amer. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1798.
(2) Meisenheimer, *Ann.*, 1913, t. **397**, p. 273.
(3) Dunstan et Goulding, *J. chem. Soc.*, 1879, t. **75**, p. 793, 1004.
(4) L. W. Jones, *J. Amer. chem. Soc.*, 1914, t. **36**, p. 1264.
(5) Langmuir, *J. Amer. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 280.

un composé. Cela me paraît être une illustration du fait qu'il est très dangereux d'employer des procédés mathématiques sans avoir une certaine connaissance de la base sur laquelle ils reposent et aussi sans éprouver constamment les résultats par une comparaison avec des faits expérimentaux. L'interprétation donnée par le professeur Jones paraît être beaucoup plus d'accord avec les faits. La triméthylamine est convertie en oxyde de triméthylamine par le peroxyde d'hydrogène. Baeyer et Villiger (1), ont montré que le peroxyde d'hydrogène a la structure H-O-O-H. Si nous supposons que le composé se sépare en deux groupes hydroxyles de la même manière que le chlore, un de ces groupes retiendrait la paire d'électrons entre les atomes d'oxygène et l'autre se séparerait sans les électrons. En d'autres termes, un groupe hydroxyle serait positif et l'autre négatif. Il est tout à fait normal que deux tels groupes s'ajoutent à une amine. Le composé formé peut s'écrire :

$$(CH^3)^3N\begin{matrix}:\ OH\\ \ :OH\end{matrix}$$

L'hydroxyle positif est représenté en plaçant les points pour les électrons tout près de l'azote; pour l'hydroxyle négatif, ils sont près de l'oxygène. L'hydroxyde de triméthylméthoxyammonium s'écrirait :

$$(CH^3)^3N\begin{matrix}:\ OCH^3\\ \ :OH\end{matrix}$$

et le méthoxyde de triméthylhydroxyammonium :

$$(CH^3)^3N\begin{matrix}:\ OH\\ \ :OCH^3\end{matrix}$$

Quand le groupe méthoxy positif se sépare de l'azote de ce composé, son oxygène positif s'unit au carbone du groupe méthyle, déplaçant un atome d'hydrogène. L'autre, qui s'unit au groupe hydroxyle négatif, forme de l'eau.

Dans sa forme primitive, et spécialement dans l'interprétation de Langmuir, la théorie Lewis-Langmuir ne reconnaît pas de valences plus grandes que quatre; mais dans son livre récent, Lewis (2) accepte la pentavalence du chlore dans le pentachlorure de phosphore et l'hexavalence du soufre dans l'hexafluorure. J'incline fortement à considérer le soufre comme hexavalent dans le dihydrate d'acide sulfurique, $S(OH)^6$, et à aller encore un pas plus avant en admettant que le chlore est septivalent dans l'acide per-

(1) Baeyer et Villiger, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3387.
(2) G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, *Amer. chem. Soc. Monograph*, 1923, p. 102.

chlorique, $\mathrm{H{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}}{=}O}$. L'extrême réactivité de l'acide anhydre et la stabilité comparative de l'hydrate sont en faveur de ce point de vue.

Récemment, Lapworth (1) a soutenu une théorie de polarités latentes, qui a quelque ressemblance dans ses applications pratiques avec la théorie que j'ai présentée. Plusieurs livres de chimie organique exposent que, lorsque de l'acide bromhydrique est ajouté à une double liaison, le brome s'unit à l'atome de carbone qui a le moins d'hydrogène. Ceci est exact pour le propylène qui donne le bromo-2-propane $CH^3CHBrCH^3$. et pour le 1-butylène qui donne le bromo-2-butane $CH^3CH^2CHBrCH^3$.

L'atome de carbone qui porte un atome d'hydrogène est plus positif que celui qui en a deux et pour cette raison, il attire le brome. Mais l'acide acrylique additionne de l'acide bromhydrique pour produire de l'acide β-bromopropionique $CH^2Br.CH^2CO^2H$ et le bromure d'allyle donne le dibromo-1.3-propane $CH^2BrCH^2CH^2Br$, exactement au contraire de la règle du « moindre hydrogène ». Les atomes de carbone alliés à l'oxygène négatif ou au brome sont relativement positifs, et, par contraste, l'atome central de carbone, négatif; et l'atome de l'autre bout est positif.

MM. Coleman et Howells (2) ont trouvé récemment que le trichlorure d'azote peut s'ajouter à des composés non saturés et que l'atome positif de chlore s'ajoute à l'atome de carbone terminal, donnant le composé $\mathrm{CH^3CH^2\underset{\underset{\displaystyle NCl^2}{|}}{C}H.CH^2Cl}$, le groupe négatif NCl^2 s'unissant avec le deuxième atome de carbone exactement de la même manière que le brome négatif.

Le Professeur Holleman (3) a montré que dans les séries du toluène, chlorure de benzyle, chlorure de benzylidène et trichlorure de benzényle, il y a un changement progressif de la substitution ortho para, presque exclusive pour le toluène, à la substitution principalement méta pour le trichlorure de benzényle. Ni la règle Crum Brown-Gibson, ni aucune autre, ne prédira un pareil résultat et aucune théorie positive-négative rigide ne peut le faire. Cela paraît être tout à fait en accord avec l'interprétation que j'ai donnée de la théorie positive-négative.

Il y a quelques années, Thompson a découvert une méthode pour déterminer les masses de particules positives des rayons-canaux de Goldstein, en les faisant dévier par un champ statique et un aimant. Parmi d'autres choses, il montra que l'élément néon se compose d'au moins deux espèces d'atomes de poids atomiques différents. Aston vient de développer la méthode de détermination de la « masse spectra » des éléments, avec une telle exactitude,

(1) LAPWORTH, *J. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1391.
(2) COLEMAN et HOWELS, *J. Amer. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 3084.
(3) HOLLEMAN, *Rec. trav. chim.*, 1923, t. **42**, p. 368.

qu'il n'a pas seulement démontré que beaucoup d'éléments sont des mélanges d'isotopes, mais qu'il a montré aussi qu'il n'y a qu'une espèce d'atomes d'hydrogène et que le poids de ces atomes est de 0,8 0/0 plus grand que le poids du quart d'un atome d'hélium ou un seizième du poids d'un atome d'oxygène. Tous les autres atomes paraissent avoir des poids qui sont des nombres entiers (1), si on les compare à un seizième du poids d'un atome d'oxygène pris comme unité. Nous avons choisi l'oxygène comme base de notre système de poids atomiques pour des raisons pratiques, mais il semble maintenant certain que ce choix a une base expérimentalement et théoriquement sûre. Dans le temps actuel, il semble que nous devons expliquer tous les phénomènes de l'univers physique sur les bases de simples postulats qui suivent :

1° Il n'y a que deux espèces de particules finales; les protons ou noyaux des atomes d'hydrogène et les électrons;

2° Il y a deux espèces d'attractions, gravitationnelles et électriques, et une espèce de répulsion, la répulsion électrique. Je n'essaierai pas de discuter la question philosophique : Comment une particule matérielle peut-elle exercer une attraction ou une répulsion sur un corps à distance? Mon propre esprit est tout à fait impuissant devant cette question, à moins que nous n'ayions un médium interatomique et interstellaire;

3° Les masses relatives des protons et des atomes sont les mêmes, qu'elles soient déterminées par l'accélération causée par la gravitation ou qu'elles soient causées par des forces électriques ou magnétiques;

4° La masse d'un proton, déterminée par les accélérations produites par des champs électriques ou des champs magnétiques, est d'environ 1800 fois celle d'un électron. A ma connaissance, l'accélération d'un électron par la force de gravitation n'a pas été mesurée;

5° Un proton transporte une unité de charge d'électricité positive, un électron transporte une unité de charge d'électricité négative. L'accélération d'un électron doit être approximativement $\sqrt{1800}$ fois celle d'un proton, quand cette attraction s'exerce entre eux;

6° Un proton et un électron forment un atome neutre d'hydrogène. Le proton seul forme un ion d'hydrogène positif;

7° Quatre protons et deux électrons se condensent pour former une particule alpha, le noyau d'un atome d'hélium, deuxième unité dans la composition des atomes presque aussi importante que le proton. Il transporte deux unités de charges positives quand il est expulsé dans la désintégration du radium ou d'autres atomes radioactifs. Dans leur condensation, les quatre protons et les deux électrons perdent presque 0,8 0/0 de leur poids. Les atomes d'hélium contiennent ce noyau avec deux électrons;

8° Les succès de Bohr, Sommerfeld, Mc Lennan et autres, dans l'explication des lignes spectrales, ont rendu presque certain que

(1) Il est possible que quelques poids atomiques diffèrent un peu de nombres entiers, pour la même raison qu'un atome d'hélium n'est pas quatre fois aussi lourd qu'un atome d'hydrogène.

les atomes ont des noyaux positifs entourés d'électrons circulants. Un électron peut rouler sur différentes orbites, et en tombant ou en s'élevant d'une orbite sur l'autre, il donne, ou il absorbe de l'énergie en quantité déiinie, appelée le quantum de Planck.

Je pourrais suivre plus loin les théories physiques de l'atome, parlant des nombres atomiques, des couches successives d'électrons, des rayons X et autres spectres, des isotopes et d'une richesse de matériaux et de brillantes hypothèses qui nous sont fournies par les physiciens. Mais cela a été fait par d'autres plus au courant de ces matières et plus compétents pour les discuter. La structure de l'atome du physicien est cinétique et dynamique. Celle du chimiste, qui vous a été présentée, est (considérée superficiellement) statique. Dans l'avenir, il faudra qu'il se produise une réconciliation des deux, et il y a peu de doute que la vraie image sera celle d'électrons mobiles et non stationnaires. Le Professeur Lewis (1) partage évidemment cette opinion et quand il parle des paires d'électrons et de la localisation de ces paires d'électrons conjuguées dans les molécules organiques et autres, il interprète « l'emplacement d'un électron » comme étant « la position de l'orbite en elle-même ».

Il y a quelques années, j'ai fait (2) une conjecture hasardeuse sur la réconciliation probable des atomes du physicien et du chimiste, en supposant qu'un électron peut renfermer deux noyaux posititifs dans son orbite. Récemment, le Professeur Sidgwick (3) a fait des propositions similaires. C. A. Knorr (4) a publié, lui aussi, un essai dans lequel il énonce l'idée que dans les composés non polaires, les électrons peuvent contenir deux noyaux positifs.

Je suis sûr, maintenant, que ma suggestion était mauvaise dans quelques-uns de ses détails, mais une solution du problème selon ces lignes générales semble être possible.

(1) Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, t. **19**, p. 452.
(2) Noyes, *J. Amer. chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 879.
(3) Sidgwick, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, t. **19**, p. 469.
(4) C. A. Knorr, *Zeit. anorg. Ch.*, 1923, t. **121**, p. 109.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 FÉVRIER 1923

Présidence de M. CH. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Raulino de OLIVEIRA, capitaine attaché à la mission militaire brésilienne;

M. COCHET, ingénieur-chimiste, I. C. P., Société des produits azotés, 2, rue Blanche;

M. Maurice LACHARTRE, docteur en pharmacie, ancien interne des hôpitaux de Paris, 53, rue Ernest-Renan, à Sèvres;

M. CATOIRE, diplômé de la Faculté des Sciences de l'Université de Moscou, Institut Pasteur, 25, rue Dutot, Paris.

M. Maurice GILON, Laboratoire de pharmacie chimique de la Faculté de pharmacie;

M. André CHAUVIN, 121 *bis*, rue de Reuilly, Paris (XIIe);

M. A. Albin BAILLY, docteur en pharmacie, ancien interne des hôpitaux de Paris, 15, rue de Rome, à Paris.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Ramon GARCIA, licencié ès sciences chimiques, Avilès, Salinas (Espagne), présenté par MM. Benito A. BUYLLA et FOURNEAU.

M. Samuel C. HOOKER, 82, Remsen Street, Brooklyn New-York (U.S.A.), présenté par MM. Ch. MOUREU et G. TANRET.

La SOCIÉTÉ J. CABROL et Cie, 2 et 2 *bis*, rue de Valenciennes, Paris (X^e^);

M. RICHARD, directeur des services des Établissements Châtelain, 107, boulevard de la Mission-Marchand, à Courbevoie;

présentés par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.

M. Jules MEYER, 33, avenue de Noailles, chez Mme Odier, à Lyon, présenté par MM. GRILLIET et FOURNEAU.

La SOCIÉTÉ d'Électro-chimie, d'Électro-métallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine, 5, rue Favre, à Chambéry, présentée par MM. Ch. MOUREU et E. FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Inventaire des périodiques scientifiques des Bibliothèques de Paris, dressé sous la direction de Alfred Lacroix, par Léon Baltingaire.

Wet-press enamels fort cast iron. de Danielson et Reinecker.

Un pli cacheté a été déposé par M. TIFFENEAU et Mlle LÉVY, à la date du 22 février 1922.

Valences positives et négatives.

La très intéressante conférence de M. le professeur W. A. NOYES, sera publiée au *Bulletin*.

M. le Président, en remerciant le conférencier de son attachant exposé, lui remet la médaille Nicolas Leblanc.

Préparation des carbures acétyléniques au moyen de l'amidure de sodium.

M. DESPARMET expose ce qui suit :

Nous avions, M. MEUNIER et moi, dans une séance de la Section de Lyon de la Société Chimique, tenue en novembre 1923, réparé ce que nous considérions comme un simple oubli bibliographique de M. BOURGUEL au sujet de la préparation des carbures acétyléniques vrais par l'emploi de l'amidure de sodium.

Ayant pris connaissance des observations que M. LESPIEAU a cru devoir faire à ce sujet, à la séance de la Société tenue le 25 janvier dernier, nous avons été ainsi conduits, contre notre gré, à demander l'ouverture d'un pli cacheté déposé par nous le 9 avril 1910.

M. le Président donne lecture du contenu de ce pli et M. DESPARMET continue son exposé :

Il résulte donc de la lecture qui vient d'être faite devant vous :

1° Que dès 1910, nous avons indiqué un mode opératoire simple pour la préparation des dérivés sodés des carbures acétyléniques par l'amidure de sodium. Cette préparation a été indiquée, en 1921, par M. PICON avec un mode opératoire peut-être plus compliqué que celui que nous avions trouvé en 1910;

2° Qu'antérieurement à 1910, nous avions appliqué la méthode dont nous avions découvert le principe en 1907, pour préparer les carbures acétyléniques vrais, par l'action de l'amidure sur les dérivés chlorés des aldéhydes et des cétones;

3° Que nous avions même montré que l'amidure de sodium transformait les carbures acétyléniques bisubstitués et alléniques en carbures acétyléniques vrais sodés.

Les très intéressants travaux de M. BOURGUEL viennent donc parfaitement confirmer l'intérêt de la méthode.

4° La présente communication reposant sur l'ouverture d'un pli

resté cacheté n'enlève donc rien à la valeur des intéressantes recherches de MM. Picon et Bourguel. Je ne peux, au contraire, que leur en confirmer l'importance puisque j'ai, personnellement, mis au point et appliqué *industriellement*, depuis 1910, la préparation des carbures acétyléniques vrais par l'amidure de sodium, avec un plein succès.

M. Bourguel, à la suite de la communication de MM. Meunie et Desparmet, prend la parole dans les termes suivants :

Je ne puis que faire remarquer qu'ignorant tout des travaux de MM. Meunier et Desparmet, puisqu'il s'agit d'un pli cacheté, j'avais, dans quelques notes succinctes, signalé la plupart des résultats contenus dans leur note. (*C. R.*, t. **176**, p. 751 ; *C. R.*, t. **177**, p. 688 ; *C. R.*, t. **177**, p. 823 et une note déjà déposée chez M. Haller.)

Un seul, toutefois, important au point de vue théorique, ne s'y trouve pas encore : L'isomérisation des carbures substitués et alliniques en carbures vrais. Je n'ai pas publié mes résultats sur cette question n'ayant jusqu'ici que deux exemples précis à ma disposition :

1° Les dérivés, monochloré éthylénique CH^3-CH^2-CCl=CH-CH^3 et dichloré CH^3-CH^2-CCl^2-CH^2-CH^3, traités par l'amidure de sodium, donnent uniquement le pentine vrai. Ces produits dérivent d'une propione C^2H^5-CO-C^2H^5 soigneusement purifiée et exempte de la cétone isomère CH^3-CO-C^3H^7.

2° Le phényl-propine substitué C^6H^5-C≡C-CH^3 ne précipitant rigoureusement pas le chlorure cuivreux est transformé intégralement et rapidement en carbure vrai C^6H^5-CH^2-C≡CH.

D'autres expériences sont justement en cours sur cette question.

SÉANCE DU VENDREDI 14 MARS 1924.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Ramon Garcia, licencié ès sciences chimiques, Avilès, Salinas (Espagne).

M. Samuel C. Hooker, 82, Remsen Street, Brooklyn New-York (U. S. A.).

La Société J. Carrol et Cie, 2 et 2 *bis*, rue de Valenciennes, Paris (Xe).

M. Richard, directeur des services des Établissements Châtelain, 107, boulevard de la Mission-Marchand, à Courbevoie.

M. Jules Meyer, 33, avenue de Noailles, chez Mme Odier, à Lyon.

La Société d'Electro-chimie, d'Electro-métallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine, 5, rue Favre, à Chambéry.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le professeur J. BARSILOVSKY, directeur du laboratoire de chimie minérale de l'Université de Kieff;
M. le professeur I. JEGOROFF, directeur du laboratoire de chimie technique de l'Université de Kieff.

présentés par MM. S. REFORMATSKY et E. FOURNEAU.

M. André NARODETZKI, pharmacien de 1re classe, docteur en droit, 19, boulevard Bonne-Nouvelle, à Paris, présenté par MM. FAURE et Ch. MOUREU.
M. Jacques JOANNIS, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences, 2, rue du Potager, à Bourg-la-Reine (Seine), présenté par MM. P. CARRÉ et R. MARQUIS.
M. Max GÉLOSO, 9, rue des Petits-Hôtels, à Paris, présenté par MM. GUICHARD et DUBRISAY.
M. Raymond HAMET, 27, rue Georges-Sand, à Paris (XVIe), présenté par MM. SOMMELET et OTTEN-SOOSER.
M. Manuel Sanchez GUARDIOLA, Dr en Farmacia, chimiste adjoint du laboratoire municipal de Grenade (Espagne), présenté par MM. AUBERT et FOURNEAU.
M. René LEMAITRE, fabricant de produits chimiques, 158, rue Saint-Jacques, à Paris, présenté par MM. DESGREZ et Ch. MOUREU.
M. DESCAMPS, assistant à l'Université de Bruxelles, 50, rue Gay-Lussac, Paris, présenté par M. HALLER et Mme RAMART.
M. Robert Fergus HUNTER, Royal College of Sciences, 52, Highbury News, Londres N. 5, présenté par MM. Ch. MOUREU et FOURNEAU.
M. Lee Irvin SMITH, Ph. D., professeur assistant de chimie à l'Université de Minnesota, présenté par MM. Ch. MOUREU et E. FOURNEAU.
M. Kinsuke KONDO, directeur de l'Institut de chimie alimentaire du ministère de l'agriculture, à Kyoto, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Mémoires de Lavoisier. L'air et l'eau (collection des classiques de la science; éditeur : Armand Colin).
Contribution à l'étude chimique de la cire d'abeilles, thèse de doctorat de M. Georges Damoy.
Les prix Nobel en 1921-1922.
A comparison of the deoxidation effects of titanium and silicon on properties of rail Steel, de George K. Burgess et G. Willard Quick.
Stresses in a few welded and riveted tanks tested under hydrostatic pressure de A. H. Stang et T. W. Greene.
Annual report of the Director of the Bureau of Standards. Standards for electric service (Bureau of Standards).
Abridged scientific publications from the Reseach Laboratory of the Eastman Kodak Company.

Un pli cacheté a été déposé par M. Jules HORTALA, à la date du 3 mars 1924.

Un pli cacheté a été déposé par M. Polonovski, à la date du 14 mars 1924.

Le Secrétaire des *International critical tables*, nous prie d'insérer ce qui suit :

Le Comité américain des Tables critiques internationales serait reconnaissant aux savants de lui communiquer les données numériques qui n'auraient pas encore été publiées au 1er janvier 1924.

Ces données doivent se rapporter à des corps, des systèmes et des matières définis. Pour répondre au but que se proposent les éditeurs, ces données doivent être divisées dans les deux classes suivantes :

1° Données sur lesquelles il n'existe actuellement aucun renseignement ;

2° Données qui, dans l'opinion de l'auteur, constituent une amélioration des données de même nature connues actuellement.

Pour les données des deux classes ci-dessus, les renseignements suivants doivent être fournis :

a) Définition de la substance, du système ou de la matière auquel correspondent les données numériques ;

b) Appréciation de la précision obtenue ;

c) Nom du chercheur ou des chercheurs auxquels sont dues les mesures ;

d) Laboratoire dans lequel ces mesures ont été faites ;

e) Brève description de la méthode expérimentale employée ;

f) Indication précise des unités dans lesquelles les données sont exprimées ;

g) Tous autres renseignements pour caractériser complètement les chiffres fournis.

Pour les données appartenant à la classe 2, les renseignements complémentaires doivent être fournis de façon à permettre au collaborateur des « International Critical Tables », chargé du chapitre correspondant, de faire une comparaison critique des données nouvelles et des données anciennes.

Toutes les données appartenant à la classe « 1 » reçues avant le 1er janvier 1925, et toutes les données appartenant à la classe « 2 » reçues avant le 1er juillet 1924, pourront être insérées dans les « International Critical Tables », et l'origine de ces documents sera indiquée par les mots : « Communication privée de ... etc. ».

Tous les renseignements répondant aux questions posées ci-dessus doivent être envoyés à M. C. Marie, correspondant pour la France des « International Critical Tables », 9, rue de Bagneux, Paris (6e).

Synthèse complète de l'éphédrine.

M. Fourneau expose, en même temps que ses propres travaux, ceux des divers savants qui se sont occupés de la question de l'éphédrine. Il montre comment on est arrivé à la synthèse complète de cet alcaloïde.

Sur la préparation de la triméthylamine.

Dans une communication préliminaire, MM. Sommelet et Ferrand avaient indiqué (1) que si l'on chauffe une solution d'hexaméthylène-tétramine dans l'acide formique, l'acide se décompose en anhydride carbonique qui se dégage et en hydrogène qui se fixe sur la base. Cette dernière se transforme alors de façon telle, qu'après réaction, on peut caractériser l'ammoniaque, la méthylamine et la triméthyl-amine. L'amine triméthylée se forme de façon prédominante.

L'étude de cette réaction avait été poursuivie en vue des renseignements qu'elle pourrait fournir relativement à la constitution de l'hexaméthylènetétramine, mais elle n'a conduit à aucun résultat susceptible d'élucider cette question. Par contre, elle a conduit à une méthode simple de préparation de la triméthylamine.

Quand on fait bouillir, en effet, pendant un temps convenable, une solution d'hexaméthylènetétramine dans l'acide formique pris aux concentrations de 100, 98,41 ou 50 0/0, on transforme la base en triméthylamine et le rendement obtenu est rarement inférieur à 80 0/0 de celui que la théorie permet de prévoir. Mais dans ces conditions, la moitié de l'azote de la base mise en réaction se retrouve sous forme d'ammoniaque :

$$(CH^2)^6N^4 \longrightarrow 2(CH^3)^3N + 2NH^3$$

dont il faut séparer l'amine tertiaire formée.

On peut réaliser plus simplement la méthylation complète de l'ammoniaque en employant non plus l'hexaméthylène-tétramine, mais ses générateurs l'aldéhyde formique et l'ammoniaque dans la proportion de 3 mol. de la première pour 1 mol. du second. Ces deux produits sont pris sous la forme de leurs solutions aqueuses que l'on additionne d'acide formique concentré en quantité suffisante pour que la teneur en acide soit voisine de 50 0/0 et sa proportion deux fois et demi environ celle qu'exige l'équation :

$$(CH^2OH)^3N + 3H.CO^2H = (CH^3)^3N + 3CO^2 + 3H^2O$$

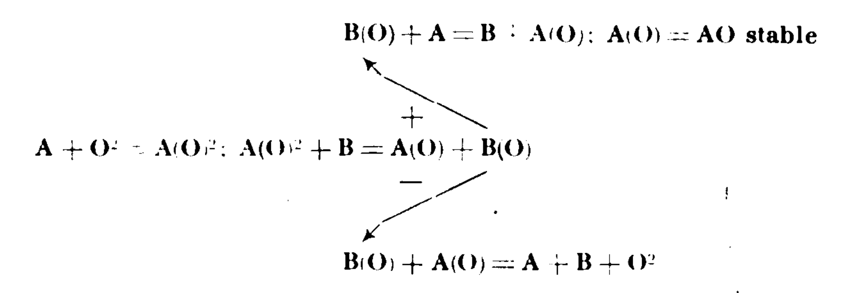
Après une chauffe de 10 heures, la réaction est terminée, la triméthylamine se forme avec un rendement voisin de 90 0/0 du Rt théorique.

Autoxydation et action antioxygène ; propriétés catalytiques de l'iode et de ses composés. Généralisation du phénomène.

MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse rappellent succinctement la théorie qu'ils ont donnée, il y a environ un an, de la catalyse

(1) *Bull.* (4), 1919, t. 25, p. 457.

d'autoxydation. Elle peut se résumer dans le schéma suivant :



dans lequel A représente le corps autoxydable, B le catalyseur, O l'oxygène et (O) l'oxygène actif. Suivant que le peroxyde instable B(O), intermédiairement formé, réagira de préférence sur A ou sur A(O), on observera une catalyse positive ou une catalyse négative.

La seule condition qui soit imposée, *a priori*, à une substance, pour qu'elle puisse fonctionner comme catalyseur B, est simplement d'être assez oxydable pour donner facilement naissance au peroxyde B(O). Un très grand nombre de substances, on le voit, remplissent cette condition peu limitative et peuvent ainsi prétendre à exercer les fonctions de catalyseur B, soit dans le sens positif (accélération), soit dans le sens négatif (retard). Ce serait donc apporter une première confirmation décisive à la théorie que de démontrer l'existence des propriétés catalytiques de B chez les substances les plus disparates, n'ayant entre elles aucune autre analogie que d'être oxydables.

Une seconde confirmation non moins convaincante résulterait de la mise en évidence, sur la même substance, des propriétés catalytiques inverses.

Depuis longtemps les expériences de vérification ont été entreprises dans des directions variées. Les auteurs avaient commencé la publication des résultats acquis en présentant, en premier lieu, ceux qui concernent l'action de l'iode et de ses composés sur un cas particulier d'autoxydation : l'autoxydation de l'acroléine. La présente communication établit la généralité de l'action catalytique de l'iode et de ses composés.

Les catalyseurs essayés sont les suivants : iode libre; acide iodique; iodure de sodium, de potassium, de lithium, d'argent, de calcium, de magnésium, de zinc, de fer, de nickel, de mercure, d'ammonium, de méthylammonium, de diméthylammonium, de triméthylammonium; iodométhylate-α de spartéine ; iodoforme, tétraiodure de carbone, iodure d'acétylène, iodosobenzène, iodylobenzène.

Les corps autoxydables sont les suivants :

1° Aldéhydes acétique, butyrique, isobutyrique, isovalérique, œnanthylique, benzoïque, phénylacétique, hydrocinnamique, cinnamique, furylique ; 2° un hydrocarbure : le styrolène ; 3° un hydrocarbure halogéné : l'α-bromostyrolène C^6H^5-CBr=CH^2 ; 4° un sel minéral : le sulfite de sodium ; 5° un produit naturel : l'huile de lin.

Deux cas typiques inverses ont été observés.

1° Cas de l'aldéhyde benzoïque. *Tous les catalyseurs mentionnés ci-dessus* (sauf l'iodoso et l'iodylobenzène qui n'ont pas été essayés) *sont retardateurs de l'autoxydation (antioxygènes)*. En particulier, l'iode est un antioxygène remarquablement puissant et persistant pour l'aldéhyde benzoïque : cette substance ne s'autoxyde pas d'une manière appréciable, même en présence d'une atmosphère d'oxygène pur, si l'on y a dissous un millième de son poids d'iode. L'iode, sous ce rapport, produit donc le même effet que l'hydroquinone. Certains composés iodés sont également très actifs : citons tout spécialement l'iodhydrate de méthylamine, qui produit des effets retardateurs à des doses inférieures au cent millième ;

2° Cas du styrolène. *Tous les catalyseurs essayés* (une dizaine environ) *se sont montrés accélérateurs de l'autoxydation* et les plus actifs dans cette catalyse positive sont précisément ceux qui étaient les plus actifs dans la catalyse négative précédente. En particulier, l'iode, à la dose de 1 0/0, décuple la vitesse d'oxydation du styrolène.

En même temps que la vitesse d'oxydation est accrue, la vitesse de formation du métastyrolène est accrue également.

Les autres observations se situent entre ces deux cas extrêmes et peuvent se résumer ainsi ; l'iode et ses composés ne restent jamais inertes dans les phénomènes d'autoxydation, ils y jouent un rôle toujours actif, tantôt positif, tantôt négatif,

Tout en soulignant l'appui que ces expériences apportent à leur théorie, les auteurs ne dissimulent pas qu'il leur reste encore une étape à franchir : ils ont réussi à prévoir, d'une part, que l'iode et ses composés devaient être, tout comme les phénols, des catalyseurs importants dans les phénomènes d'autoxydation, et, d'autre part, que les actions catalytiques pouvaient s'inverser, mais il ne leur est pas possible actuellement de prévoir le sens de la catalyse, de dire à l'avance si elle sera positive ou négative. Dans cet ordre d'idée des rapprochements suggestifs apparaissent déjà, qui laissent espérer une solution prochaine de ce problème ; c'est ainsi que l'acroléine, qui réunit sur une même molécule les deux groupements autoxydables (aldéhydique et vinylique) de l'aldéhyde benzoïque et du styrolène, a, précisément permis d'observer dans une même expérience les deux catalyses inverses, tout d'abord catalyse négative, comme avec l'aldéhyde benzoïque, puis, après un certain temps, catalyse positive, comme avec le styrolène.

Quoiqu'il en soit, un fait nouveau semble bien acquis : une même substance peut jouer, dans l'autoxydation, aussi bien le rôle de catalyseur positif que le rôle de catalyseur négatif.

Sur l'α-n-butylpyrrolidine.

MM. E. E. Blaise et Cornillot exposent les résultats de leurs recherches sur une nouvelle synthèse de l'α-*n*-butylpyrrolidine. MM. Blaise et Hamilton avaient déjà préparé cette base (*C. R.*, t. **142**, p. 1541 et t. **143**, p. 361) mais de nouvelles recherches

étaient nécessaires, M. Kurt Hess (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 1239) ayant obtenu par un processus synthétique tout autre une base entièrement différente.

La nouvelle synthèse réalisée par MM. Blaise et Cornillot repose sur la condensation de la β-iodéthyl-phtalimide avec le *n*-valérylacétate d'éthyle; l'hydrolyse bromhydrique du produit obtenu fournit l'α-*n*-butylpyrroline qui est ensuite hydrogénée catalytiquement par la méthode de Skita.

L'α-*n*-butylpyrrolidine fournie par ce procédé synthétique est en tous points identique à celle qu'avaient antérieurement obtenue MM. Blaise et Hamilton. Il faut donc en conclure que la base préparée par M. Kurt Hess possède une constitution différente, fait qui peut être attribué à une transposition moléculaire se produisant au cours des réactions utilisées par ce savant.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 27 FÉVRIER 1924.

Présidence de M. M. POLONOVSKI.

Communication de M. PARISELLE *sur les oxychlorures de mercure.*

L'auteur a étudié d'une façon systématique l'action du borate de potassium sur le chlorure mercurique, dans le but de compléter les travaux de Doukelsky. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Par action d'un excès de borate, on obtient un précipité brun d'oxychlorure $4HgO, HgCl^2$ stable à chaud et qui n'est détruit que par la potasse, qui le transforme en oxyde jaune;

2° Par action d'une demi-molécule de borate sur une molécule de sublimé, on obtient un précipité d'un beau rouge vif. $2HgO, HgCl^2$ qui, en solution chaude, se transforme en $4HgO, HgCl^2$;

3° Le précipité rouge brique que l'on obtient en faisant réagir le borate et le sublimé en proportions équimoléculaires est un mélange des deux oxychlorures précédents;

4° Par action d'une solution concentrée de borate sur une solution concentrée de chlorure mercurique dans le chlorure de potassium, on obtient un précipité jaune d'oxychlorure $HgO, HgCl^2$. Ce précipité est instable en solution étendue ou à chaud et se transforme en $4HgO, HgCl^2$;

5° Le borate de potassium ne donne plus de précipité avec les solutions de sublimé contenant une proportion notable de chlorures alcalins, la teneur limite variant du reste avec la concentration des solutions.

Causerie de M. PARISELLE sur *La carbonisation de la houille : son état actuel, son avenir.*

Après avoir rappelé les derniers perfectionnements réalisés dans les industries du gaz d'éclairage et du coke métallurgique,

M. Pariselle passe en revue les procédés modernes qui ont pour but d'extraire de la houille des combustibles liquides :

1° *Procédé Bergius* qui, par hydrogénation sous pression de houille à faible teneur en carbone, donne de bons rendements en hydrocarbures liquides ;

2° *Carbonisation à basse température* qui donne un *goudron primaire* riche en hydrocarbures gras et un *semi-coke* qui peut être employé avantageusement pour alimenter les foyers à charbon pulvérisé, ou pour rendre les houilles sèches cokéfiables. Ce dernier procédé est susceptible d'être appliqué aux lignites.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 15 FÉVRIER 1924.

Présidence de M. SEYEWETZ, *président.*

MM. A. LUMIÈRE et F. PERRIN font une communication sur les fonctions chimiques des hypnotiques et les dérivés de l'hydantoïne en particulier.

Ils indiquent qu'il n'a pas été possible de déterminer d'une façon très nette les fonctions chimiques qui caractérisent les médicaments hypnotiques, vraisemblablement parce que des arrangements moléculaires différents sont susceptibles de conférer aux corps qui les renferment des propriétés physiques communes qui sont nécessaires à l'apparition du pouvoir narcotique.

Ils rappellent les conditions, résumées par Fourneau, que doivent remplir les hypnotiques pour pouvoir être utilisés en thérapeutique.

Ils ont cherché à tirer quelques notions utiles pour la recherche de nouveaux hypnotiques en examinant les caractéristiques principales des substances que l'usage a consacré, telles que le chloral et les sulfones parmi lesquelles, le trional ; ainsi que les dérivés de la malonylurée, parmi lesquels le véronal et le luminal.

L'examen des composés actifs montre qu'ils appartiennent tous à la série grasse et que les produits les plus intéressants renferment un carbone quaternaire lié à des groupes alcoylés. La puissance du pouvoir narcotique paraît être en relation avec la condensation en carbone de ces groupes. Les dérivés méthylés sont inactifs, l'activité croît avec les homologues supérieurs jusqu'à une certaine limite en rapport sans doute avec la diminution de solubilité.

Ce sont ces considérations qui ont amené les auteurs à découvrir les propriétés hypnotiques remarquables de la *diéthylhomophtalimide* :

```
        CO — NH
       /      |
C6H4          |
       \      |
        C ——— CO
       / \
   C2H5   C2H5
```

Ils ont reconnu également que, contrairement à ce que plusieurs auteurs ont signalé, diverses hydantoïnes grasses ont des propriétés hypnotiques intéressantes et ne donnent pas lieu aux accidents signalés par l'emploi du dérivé phényléthylique (nirvanol).

Parmi ces dérivés, ils ont étudié particulièrement la *dipropylhydantoïne* qui s'est montrée la plus active et dont ils décrivent les propriétés.

MM. A. et L. Lumière et A. Seyewetz ont étudié *l'emploi du sélénium comme succédané de l'or pour le virage des papiers photographiques par noircissement direct au citrate d'argent et albumine.*

Les solutions de *sélénium* dans les sulfures ainsi que dans les sulfites alcalins ont été employées dans des conditions variées pour le virage des papiers par développement au chlorobromure d'argent dits *papier « gaz light »*, dont la finesse des grains d'argent se prête particulièrement bien à ce mode de virage et donne des tons d'une belle couleur sépia. Par contre, si l'on essaie de traiter avec ces virages les papiers par noircissement direct tels que les papiers au citrate d'argent, après en avoir éliminé par lavage à l'eau toute trace de sel d'argent soluble, le virage a lieu, mais les images sont rongées, leur aspect est terne et les blancs sont teintés, ce qui rend, dans ces conditions, ce mode de virage inutilisable.

Les auteurs ont reconnu qu'on peut obtenir des blancs parfaitement purs, une image non rongée et une tonalité tout à fait comparable à celle qu'on obtient avec les virages fixages à l'or et à un prix de revient considérablement plus bas, en utilisant une solution de sélénium dans le sulfite de soude qu'on dilue dans une grande quantité d'eau additionnée d'hyposulfite de soude.

On mélange : *1 cc. de solution de sélénium à 3 0/0* dans le *sulfite de soude anhydre à 20 0/0* avec *100 cc. d'hyposulfite de soude à 100 0/0* et *100 cc. d'eau.*

La solution incolore se conserve sans altération ni dépôt. Toutefois, pour obtenir ce résultat, il est indispensable non seulement de laver préalablement les épreuves à l'eau afin d'éliminer le sel d'argent soluble, mais de les traiter pendant quelques minutes par une solution d'hyposulfite de soude à 20 0/0 par ex., pour éliminer les sels d'argent insolubles et finalement de les rincer sommairement avant de les virer.

Les images virées paraissent présenter une grande stabilité aux agents atmosphériques. La quantité de sélénium qui se fixe sur l'image est excessivement faible puisqu'on peut virer 7 à 8 épreuves 13 × 18 pour 100 cc. de bain, soit environ 2 mmgr. par épreuve 13 × 18.

Dans cette réaction dont les auteurs ont entrepris l'étude, le sélénium paraît se déposer sur l'argent sans qu'il y ait substitution, car il ne s'élimine pas d'argent dans le bain de virage.

MM. Lumière et Seyewetz ont étudié *la possibilité de déterminer le temps nécessaire au fixage des papiers photographiques* par développement, ce qui n'avait pu être réalisé jusqu'ici qu'avec les plaques, en se basant sur la disparition de leur opacité.

Les auteurs ont recherché une réaction simple permettant de déceler des traces de sel haloïde d'argent sur le papier. La formation du sulfure d'argent colloïdal par action d'un sulfure alcalin conduit à ce résultat.

Ils ont déterminé le temps nécessaire au fixage, en versant rapidement 100 cc. de solution d'hyposulfite de soude à 20 0/0 sur une feuille de papier 13 × 18 en six bandes égales et en laissant respectivement dans le bain de fixage les six bandes pendant des temps croissants, en essayant sur les bandes lavées la réaction des sulfures toutes les 15 secondes.

Si la bande ne se colore en aucun point, on la considère comme fixée. Ce résultat est confirmé par exposition de la bande à la lumière. En employant une quantité initiale de 100 cc. de bain d'hyposulfite de soude à 20 0/0 pour une feuille 13 × 18 découpée en six bandes, on a pu fixer ainsi dans ce même bain 20 épreuves 13 × 18.

Les auteurs ont déterminé l'influence des facteurs suivants sur la durée du fixage : concentration de la solution d'hyposulfite de soude, température du bain de fixage, addition de bisulfite de soude et d'alun de chrome, addition de chlorure d'ammonium (hyposulfite d'ammonium) nature de l'émulsion du papier.

Cette étude a conduit aux conclusions suivantes :

1° La durée minimum à adopter pour le fixage d'une feuille 13 × 18 d'un papier au bromure d'argent traité par 100 cc. d'hyposulfite de soude à 20 0/0, température 18-20° est de 15 à 20 secondes ;

2° L'addition de quantités habituelles de bisulfite de soude, seul ou mélangé avec de l'alun de chrome, double le temps de fixage :

3° Quand on fixe 20 épreuves dans 100 cc. du même bain, la durée du fixage augmente peu depuis la 1re jusqu'à la 20e feuille ;

4° La diminution de la concentration de 20 à 7 0/0 a peu d'influence sur la durée du fixage. Cette durée augmente notablement si la concentration croît de 20 à 40 0/0 ;

5° La durée du fixage est inversement proportionnelle à la température. Elle est quatre fois plus rapide à 30° qu'à 10° ;

6° L'addition de NH^4Cl contrairement à ce qu'on observe avec les plaques est sans effet sur la rapidité du fixage;

7° Pratiquement, en employant de l'hyposulfite de soude à 20 0/0 + 20 cc. de bisulfite avec ou sans alun de chrome, à 18-20°, on pourra être sûr de la disparition du bromure d'argent après 3 minutes, même en utilisant le bain jusqu'à la limite de son emploi.

Le Bureau, pour l'année 1924, est ainsi constitué :

Président.........	MM. Sisley.
Vice-Présidents...	P. Job et Poquillon.
Secrétaire........	Dœuvre.
Trésorier.........	Roman.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 18 JANVIER 1924.

Présidence de M. BERG, *président.*

Au sujet d'un accident curieux d'obus Malher, par M. FLAISSIER. — Le Laboratoire d'essais des matériaux de l'Institut Technique de la Chambre de Commerce de Marseille, fait un très grand nombre d'analyses de charbon. Plus de 3000 bombes ont été exécutées, par exemple, en 1923. Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, qu'il ait été possible de noter quelques incidents sortant de la banalité. Le plus curieux est sans contredit, le suivant :

Au moment de l'allumage d'un obus préparé normalement, ce ne fut pas la pastille qui prit feu, mais bel et bien l'acier du couvercle de l'obus! La combustion du métal autour de l'électrode fut telle que la partie renflée de celle-ci ne trouvant plus de point d'appui solide, la tige d'allumage fut violemment projetée au plafond sous l'influence de la pression intérieure, au milieu d'un magnifique feu d'artifice d'étincelles.

Le phénomène est facile à expliquer : Depuis déjà pas mal de temps l'étanchéité de l'électrode laissant à désirer, il avait été remédié à ce défaut par l'interposition d'une mince feuille de caoutchouc qui donnait toute satisfaction, à condition de la changer de temps en temps, quand elle avait durci.

A l'un des changements, la feuille a dû être mal mise, ou mise trop mince ; elle a dû se déchirer, et une étincelle a pu jaillir entre l'électrode et la masse, étincelle qui a mis le feu au caoutchouc et ce dernier, à son tour, a allumé l'acier du couvercle.

M. Flaissier termine sa communication en signalant les pannes les plus fréquentes qu'il a relevées sur les trois obus qu'il a continuellement en fonction dans son laboratoire.

En dehors du défaut d'isolement assez fréquent de l'électrode et l'insuffisance de leur étanchéité au bout de quelques mois de service, la panne contre laquelle il fallut lutter le plus souvent, c'est l'obstruction du canal de remplissage qui traverse le pointeau de part en part suivant son axe et que l'oxyde bouche trop facilement. Il a fallu créer, au laboratoire, un outillage spécial de débouchage. Depuis peu, il a été fabriqué, à l'Institut technique, un couvercle spécial dont le pointeau plein n'a plus que le rôle de fermeture à remplir. L'emploi de ce couvercle permettra d'économiser pas mal de temps dans les analyses en très grandes séries, pratiquées par le Laboratoire.

Dosage du radium dans les minéraux de terres rares, par M. A. KARL. — L'auteur décrit les difficultés du dosage du radium dans ces minéraux et le peu de précision des méthodes ordinaires, à cause de la présence du tantale et du niobium.

Ces éléments prenant facilement la forme colloïdale entraînent une partie du radium qui, insolubilisé, ne permet plus l'extractiou de l'émanation par un courant d'air. Les résultats obtenus sont donc trop faibles.

Aux méthodes par voie humide M. Karl substitue l'emploi de sels en fusion.

Les minéraux étudiés sont attaquables par le bisulfate de potasse qui les dissout. L'addition de quantités convenables de SO^4Na^2 et SO^4Li^2 donne des mélanges eutectiques, facilement fusibles et qui, à 600°, sont parfaitement fluides. La fusion se fait dans un barboteur en verre Pyrex.

La matière fondue, traversée par un courant d'air, libère toute l'émanation du radium qu'elle peut contenir, après un temps convenable d'accumulation.

Ce dosage appliqué à un certain nombre de minéraux de Madagascar a permis de vérifier que le rapport du radium à l'uranium, dans les échantillons inaltérés, recueillis en profondeur, est un nombre voisin de $3,4\ 10^{-7}$, ce qui est conforme aux prévisions.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

Samedi 23 février 1924.

Présidence de M. Guntz, *président.*

M. Travers : *Dissociation des orthophosphates de quelques métaux.* — L'auteur a publié aux Annales de Chimie, en collaboration avec Mlle Perron, un mémoire important sur la question : cet article paraîtra incessamment. Il rappelle devant la Société quelques-unes des conclusions de ce travail, relatives aux orthophosphates simples des métaux Li, Mg, Ca, Zn, Gl, Al, Mn. Un bref exposé sera envoyé au *Bulletin*.

MM. Courtot et Geoffroy ont repris l'étude de la monosulfonation du fluorène, puis de la bisulfonation, pour obtenir par nitration les dérivés nitromonosulfonés, puis nitrodisulfonés et enfin les dérivés aminés correspondants en vue de l'étude des colorants monoazoïques qui se montrent être tous plus ou moins substautifs. *Monosulfofluorène*, obtenu par le procédé de Hotkinson et Mathews (*Chem. Soc.* 1883, t. **33**, p. 163) feuillets brillants F. 151-155° ; *sulfochlorure* F. 164° ; *sulfamide* F. 211° ; *sels* : de K anhydre : Ba 1/2 H^2O peu soluble ; Cd.5H^2O. *Bisulfofluorène*, préparé par action de 2 mol. SO^3HCl sur une de fluorène à 10°. Identique au 2.7 de Schmidt, Raitzlaff et Haid (*Lieb. Ann.* 1912, t. **390**, p. 210) ; *disulfochlorure* F. 225-226° dans les 2 cas ; *disulfamide* F. 305°. *Nitrosulfofluorène*, obtenu par nitration du sulfofluorène, aig. jaunes F. 249-250° ; *sulfo-*

chlorure F. 238-239°. *Sels de* : *Na* jaune citron, anhydre à 130-135° ; 1 H^2O sur H^2SO^4 : *K*, aig. soyeuses, anhydre ; *Ca*, masses grenues, 6 H^2O. Même nitrosulfofluorène obtenu par sulfonation du 2-nitrofluorène. Par réduction on obtient l'aminosulfofluorène non fusible à 330°. Sel de K anhydre. *Nitrodisulfofluorène*, très soluble. *Sels* de : *Ba*, 3,5 H^2O très sol. jaune orangé ; sol. brunes ; de *K*, 3,5 H^2O. Par réduction au fer donne l'aminodisulfofluorène. Dans un mémoire détaillé la constitution de ces corps sera établie.

MM. Guntz et Benoit continuant l'étude du lithium-ammonium ont fait réagir sur ce composé l'O et l'acétylène. L'oxygène réagit vers — 10° en donnant l'oxyde Li^2O et 2 à 3 0/0 de peroxyde Li^2O^2. L'acétylène décolore le lithium-ammonium en donnant la combinaison $Li^2C^2.C^2H^2.6NH^3$ soluble dans NH^3 liquide et qui précipite par évaporation de l'ammoniac en excès. La combinaison à $6NH^3$ se dissocie (tension de dissociation : 760 mm. à 7°,7) en donnant $C^2Li^2.C^2H^2.2NH^3$. La dissociation de cette dernière combinaison ne permet pas de préparer le carbure de lithium blanc comme l'avait indiqué Moissan (*Bull. Soc. chim.*, 1899, t. **21**, p. 917).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 54. — Sur la densité des corps liquides et solides; par M. A. DAMIENS.

(10.2.1924.)

La détermination de la densité des corps solides est une opération souvent réalisée par les chimistes soit simplement en vue de mesurer aisément une constante physique caractéristique, soit en vue de l'étude de variétés allotropiques.

Nous avons été conduit à étudier une méthode simple et précise, permettant d'atteindre de telles fins, et il nous paraît utile d'en décrire spécialement la technique, sur laquelle nous n'avons donné que des détails insuffisants dans une précédente communication(1). Le même principe peut être utilisé pour déterminer la densité des corps liquides.

Nous avons été guidé à l'origine par la connaissance d'une méthode préconisée par MM. Le Chatelier et Bogitch (2) pour déterminer la densité de certaines matières solides. Le procédé

(1) Thèse Sciences, Paris, 1922, *Ann. Chim.* (9), 1922, t. 18, p. 282.
(2) Le Chatelier et Bogitch, *Revue de métallurgie*, 1918, p. 514.

suivi est ici d'une remarquable simplicité et d'une grande rapidité d'exécution. On détermine le rapport P/V en introduisant un poids donné de matière dans un tube gradué en dixièmes de cm. cubes, renfermant un liquide mouillant facilement les corps solides (tétrachlorure de carbone, benzine ou essence minérale) et mesurant la variation de volume résultant de cette addition. La matière est concassée et l'on utilise les parties qui traversent le tamis 50. Les lectures de volume sont faites avec une lunette à réticule, avec une approximation de $0^{cc},01$, chaque détermination portant sur environ $3^{cc},4$ de substance solide.

Dans le cas particulier que nous avons étudié, nous devions obtenir une grande précision, au moins égale à celle des recherches que nous désirions vérifier, et nous avons reconnu que l'irrégularité de la surface de certains grains et, d'autre part, la présence de cavités sur cette surface exigeaient que le vide pût être fait sur le solide immergé.

Nous avons été ainsi conduit à modifier la technique, et nous nous sommes arrêté à la suivante, dont nous indiquerons les diverses modalités.

Principe. — Le principe est le même que dans la méthode classique du flacon, le liquide étant, par exemple, le tétrachlorure de carbone ou tout liquide comparable, sans action dissolvante sur le solide examiné. La différence consiste dans le fait qu'on ne cherche pas à réaliser exactement l'affleurement au trait de jauge fixé, mais que l'on mesure le volume entre ce trait de jauge et la surface libre du liquide.

Le même appareil sert pour déterminer la densité des liquides.

Appareils employés. — Les appareils nécessaires sont :

1° Un flacon spécial;

2° Un entonnoir spécial;

3° Un tube effilé;

4° Un dispositif pour l'introduction du liquide dans le vide;

5° Un thermostat;

6° Une lunette de visée, ou mieux un cathétomètre (seulement pour les mesures très précises).

1° *Flacon.* — Le flacon employé présente en général l'aspect représenté par la figure ci-jointe (*fig.* 1). C'est un petit matras d'une capacité de 10 cc. environ, surmonté d'un tube assez long muni d'un bouchon à l'émeri. Le tube a une longueur d'environ 7 cm. et un diamètre intérieur de 5 mm. : on le choisit de telle manière que son diamètre soit aussi régulier que possible sur toute sa longueur.

Les tubes dont nous nous sommes servi ont été gravés par M. Baudin sur notre demande : ils portent 100 divisions pour 1 cc., c'est-à-dire que chaque division correspond à $0^{cc},01$. La longueur d'une division étant environ $0^{mm},45$, il est encore possible d'en évaluer des fractions à l'aide d'une lunette.

Pratiquement, on peut apprécier le dixième de division, c'est-à-dire faire la mesure du volume à $0^{cc},001$ près; mais, si l'on utilise

un cathétomètre, cette prévision peut être dépassée (1). Malheureusement la graduation de l'appareil comporte, malgré tous les soins qui y sont apportés, des erreurs un peu plus fortes, que nous avons pu étudier, grâce à l'amabilité de M. Baudin. Le jaugeage des tubes est obtenu eu divisant en 100 parties égales l'espace occupé par 1 cc. de mercure. Les tubes n'étant jamais rigoureusement cylindriques, on doit considérer qu'une erreur résiduelle peut s'introduire pour cette raison. Cette erreur sera d'autant plus petite qu'on fera la lecture du volume plus près du trait de repère.

Il est d'ailleurs facile, en prenant les quelques précautions indiquées plus loin, de la rendre sensiblement négligeable.

On peut obtenir un résultat meilleur en utilisant un tube gradué plus étroit, mais le diamètre doit toujours permettre l'introduction des corps solides selon la technique que nous indiquerons plus loin. Il est difficile d'envisager dans ce cas que le tube pourra avoir un diamètre intérieur plus faible que 2 mm. Si l'on ne veut mesurer que la densité d'un liquide, on peut envisager des diamètres inférieurs. En supposant que les traits de la graduation sont distants de $0^{mm},5$, et en appréciant le dixième de division, voici les erreurs de volume que l'on pourra faire :

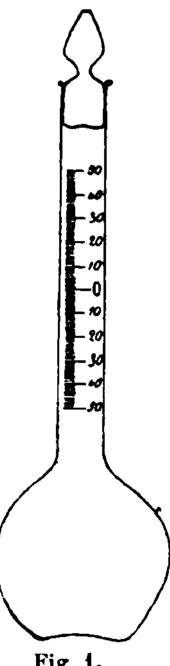


Fig. 1.

Diamètre intérieur du tube	Volume pour une longueur de 1 mm.	Limite d'appréciation du volume
	cc	cc
1 mm.	0,00078	0,000039
2 —	0,0031	0,00015
3 —	0,007	0,00035
4 —	0,0125	0,00062
5 —	0,0196	0,00098

En outre, si l'on veut opérer sur de petites quantités de matière, on peut employer un simple tube gradué selon le principe précédent et muni d'un pied (*fig.* 2). L'emploi d'un ballon plus grand permettra au contraire d'opérer sur un poids plus élevé.

On peut objecter qu'il est difficile d'obtenir d'un constructeur un

(1) On peut éviter l'emploi d'une lunette, en opérant de la manière suivante : on utilise comme thermostat un vase bien cylindrique et l'on dispose, d'autre part, d'un entonnoir de forme régulière. On vise le ménisque à travers la douille de l'entonnoir appliqué contre la paroi du thermostat. Si l'entonnoir est bien construit, on peut le faire pivoter autour de son axe, sans modifier la lecture.

tube qui soit gradué aussi finement que nous l'indiquons. En fait, les fabricants de thermomètres de précision peuvent atteindre un tel résultat et, de plus, on peut simplifier notablement la construction, si l'on dispose d'une lunette sensible, en ne faisant tracer sur le tube que quelques traits, correspondant par exemple à une graduation en dixièmes de centimètres cubes (*fig.* 3 *et* 4). Il faut seulement que le diamètre du tube soit aussi régulier que possible et que les traits de la graduation soient très fins et équidistants (1).

Fig. 2.

Les graduations peuvent être aisément vérifiées en utilisant un liquide de densité bien connue;

2° *Thermostat.* — Le thermostat est constitué par un bain d'eau dont la température est connue à 1/10e de degré près. On utilise un bêcher d'un litre au moins de capacité, enveloppé d'un manchon calorifuge en carton d'amiante. Cette enveloppe est faite de deux parties demi-cylindriques, ne se rejoignant pas exactement, pour permettre les lectures de volume à l'aide de la lunette;

3° *Accessoires.* — Pour introduire le liquide ou le solide dans le flacon, on utilise un *entonnoir à longue douille*, pouvant pénétrer jusqu'au trait de repère de celui-ci. On évite ainsi que des particules restent fixées sur les parois intérieures du tube, dans ses parties solides non immergées.

D'autre part, lorsqu'il est nécessaire d'essuyer le verre et de débarrasser sa surface de toute trace de liquide, on utilise un *tube effilé* en relation avec une trompe à vide. On fait ainsi passer un courant d'air sur les parties à sécher, et on peut réaliser un ménisque absolument parfait. Ce moyen permet en outre de retirer une certaine quantité de liquide, s'il en est besoin;

4° *Dispositif pour introduction du liquide dans le vide.* — Pour introduire le liquide sur le solide, on place celui-ci dans le vide et l'on verse goutte à goutte le liquide préalablement disposé dans une annexe de l'appareil.

Le dispositif mis en œuvre dans ce but comprend un tube tel que celui représenté sur la figure 5, de dimensions telles qu'il puisse contenir le flacon à densité. Il porte un bouchon rodé muni d'un tube par lequel on fera le vide, et en relation avec une ampoule soudée. Celle-ci est pourvue, d'une part, d'une ouverture qui peut être fermée par un bouchon de verre la coiffant extérieurement,

(1) La maison Neveu a bien voulu étudier la fabrication courante de ces appareils, en série normale et en étalon Baudin. Voici leurs caractéristiques :

Diamètre intérieur	Nature de la division	Volume occupé par une division	Limite d'appréciation du volume
2	0,25	0,0025	0,00025
3	0,50	0,005	0,0005
4	1,00	0,01	0,001
5	1,00	0,01	0,001

d'autre part, d'un tube fin, pénétrant à l'intérieur de l'appareil, dans le col du flacon à densité.

Pour l'emploi, on dispose le liquide dans l'ampoule, et l'on place dans l'appareil le flacon à densité contenant le solide étudié. On

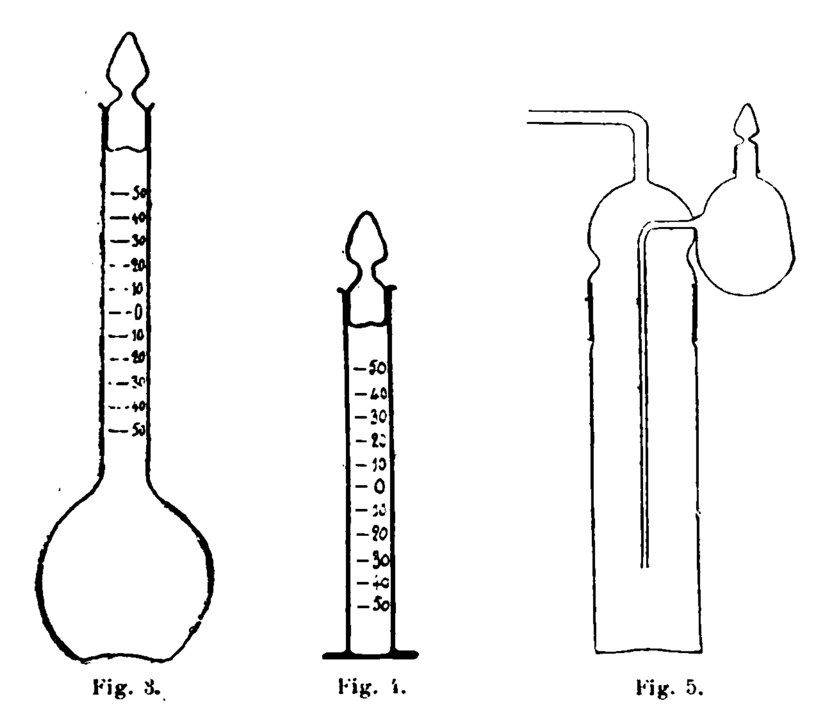


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

fait le vide. On laisse bouillir le liquide pendant plusieurs minutes sans le chauffer, puis on le fait s'écouler sur le solide, goutte à goutte et très lentement.

Celui-ci se trouve donc d'abord imprégné de vapeurs qui déplacent les traces d'air fixées à sa surface, et il est immergé peu à peu. Le liquide le mouille en l'absence de l'air, ainsi complètement éliminé.

Ce procédé permet de prendre la densité de poudres très fines.

Mode opératoire. — L'opération exige trois déterminations différentes :

1° Volume du flacon;

2° Densité du liquide employé;

3° Densité du solide étudié.

Volume du flacon. — La densité du liquide étant supposée connue, par détermination selon la méthode classique, on détermine le volume du flacon jusqu'au trait de repère. Toutes ces mesures sont faites à la température de comparaison choisie.

Dans ce but, on pèse le flacon, on y introduit le liquide jusqu'à dépasser le trait de repère et on le dispose dans le thermostat.

Lorsque le volume reste invariable, la température étant équilibrée, on débouche le flacon, on introduit dans le col l'extrémité du tube effilé et l'on aspire l'excès de liquide, de façon que le ménisque soit aussi près que possible du trait de repère. On rebouche, on vérifie qu'une prolongation de séjour dans le thermostat ne fait plus varier le niveau, et l'on mesure la distance entre le ménisque et le trait de repère (v). On pèse enfin le flacon, ce qui fait connaître le poids du liquide contenu (p). Si d est la densité du liquide, le volume du flacon jusqu'au repère égale :

$$V = \frac{p}{d} \pm v$$

Densité du liquide. — Le volume du flacon étant connu, on peut déterminer la densité d'un liquide. On opère comme précédemment, et l'on applique la formule :

$$d = \frac{p}{V \pm v}$$

A titre d'exemple, nous donnerons les résultats obtenus par nous dans ces premières déterminations.

Le liquide organique utilisé est le tétrachlorure de carbone. Nous en avons mesuré la densité dans une série de 4 tubes construits par série de 2, en utilisant comme lunette un cathétomètre. Le thermostat est constitué par un bain d'eau dont la température est connue à 1/10e de degré près (1).

Température	Numéro des tubes				Moyenne
	0	1	2	3	
15°	1,6005	1,6004	1,5984	1,5981	1,5993 ± 0,0012
20	1,5895	1,5898	1,5872	1,5885	1,5880 ± 0,0015

Le volume de chaque tube est déterminé jusqu'à une division prise comme terme de comparaison.

Voici les chiffres trouvés :

Température	Numéro des tubes			
	0	1	2	3
	cc	cc	cc	cc
15°	11,445	12,173	12,139	12,374
20	11,455	12,183	12,148	12,384

(1) Toutes les pesées ont été réduites au vide. Les densités sont exprimées par rapport à l'eau à 15° C.

La sensibilité des mesures est très satisfaisante.

Densité d'un solide. — Ces mesures faites, nous opérons ainsi pour mesurer la densité d'un solide.

Poids du tube vide : P;

Poids du tube vide + solide étudié : P′;

Poids du solide : P′-P.

On ajoute du tétrachlorure de carbone, en quantité suffisante pour baigner le solide, comme il est dit plus haut. On fait bouillir dans le vide. On complète, par addition de liquide, jusqu'à une division aussi voisine que possible du repère 0, et l'on fait passer un léger courant d'air dans la partie supérieure du tube pour chasser les traces de tétrachlorure qui mouillent le verre. On pèse.

Poids du tube + solide + liquide : [P″];

Poids du liquide : P″ — P′.

On mesure le volume exact en plaçant le tube dans le thermostat, soit :

v : chiffre lu

V : volume du flacon jusqu'au repère

D : densité du liquide

La densité du solide cherchée est donnée par la formule :

Si v inférieur au repère 0

$$\frac{P' - P}{V - \frac{P'' - P'}{D} + v}$$

Si v supérieur au repère 0

$$\frac{P' - P}{V - \frac{P'' - P'}{D} - v}$$

Le calcul d'erreurs s'établit approximativement, en opérant sur v cc. du solide étudié (poids p), l'expérience comportant 3 pesées à 0,0002 près et une lecture de volume à 0,001 près par exemple (les lectures étant faites très près du trait de repère, les erreurs résiduelles disparaissent) :

$$\frac{dx}{x} = \frac{0{,}0006}{p} + \frac{0{,}001}{v}$$

Remarques sur la densité des corps solides. — Il est évident que la méthode que nous venons de décrire ne donne que la densité apparente des solides, les fragments examinés pouvant comporter des cavités internes dans lesquelles le liquide ne peut pas pénétrer.

Il est important de disposer de moyens pour connaître approximativement au moins, le degré de relativité de la mesure faite.

Trois procédés différents peuvent être employés pour atteindre un tel but :

1° La compression énergique à la presse hydraulique a été employée par MM. Le Chatelier et Wologdine (1) pour déterminer la densité d'échantillons de graphite et de carbone amorphe d'origines variées. Ce moyen leur a permis de définir ces variétés de carbone en montrant que les densités sont sensiblement constantes pour chacun de ces deux produits ainsi traités :

2° Si le produit est poreux, sa pulvérisation diminue proportionnellement les cavités, et la densité doit alors augmenter. On concasse le produit en utilisant les fragments qui traversent un certain tamis, et l'on fait une détermination de densité. On recommence plusieurs fois en employant des tamis de plus en plus fins.

Nous avons employé ce procédé dans le mémoire cité plus haut, et les résultats obtenus ont été tout à fait probants. La densité vraie du tellure est 6,31, chiffre invariable pour toutes les grosseurs de grains. Par contre, le même, préparé de telle manière qu'il peut être poreux, possède la densité suivante pour des grosseurs de grains différentes :

Grains traversant le tamis	50.....	Densité :	6,063-6,064
— —	100.....		6,170
— —	120.....		6,174-6,175

Les différences peuvent donc être considérables :

3° Si le produit est poreux, on peut dans certains cas diminuer ses cavités par un autre moyen. On le recuit dans des conditions où il ne subit aucune transformation, mais où il peut commencer à se vaporiser. Les grains grossissent sur place et la porosité diminue. Mais ce phénomène est lent. On voit croître peu à peu la densité apparente et, simultanément, les cavités deviennent moins importantes, l'influence de la grosseur des grains sur la densité devient de plus en plus faible.

Nous pouvons rappeler comme exemple l'expérience déjà décrite sur le tellure poreux chauffé dans le vide dans les conditions indiquées ci-dessous :

	1re chauffe	Après 48 heures à 350°	Après 96 heures à 350°	Après 144 heures à 350°
Grains traversant le tamis 50....	6,063	6,190	6,223	
— — 120....	6,174	6,196	6,228	6,231
Différence des densités pour des grosseurs différentes...........	0,111	0,006	0,005	

(1) Le Chatelier et Wologdine, *C. R.*, 1908, t. 145, p. 49.

L'étude de l'influence sur la densité de la compression, de la division et du recuit, doit donc permettre de savoir si la densité mesurée est la densité vraie ou une densité apparente. Cette considération est de la plus grande importance, car les causes d'erreur dues au manque de compacité du produit examiné peuvent être très supérieures aux erreurs de mesure.

N° 55. — Sur les variations avec la température de la condensation atomique de l'antimoine, de l'or et de l'argent; par A. JOUNIAUX.

(29.2.1924.)

Dans la pensée d'expliquer certaines anomalies que nous avons rencontrées lors d'une étude cryoscopique de l'étain dans certains métaux, nous avons été conduit à rechercher particulièrement les variations des poids moléculaires de l'antimoine, de l'or et de l'argent avec la température. Ce sont les résultats de cette étude que nous allons exposer :

1° *Antimoine.* — Au point d'ébullition de cet élément, nous avons pu déterminer son poids moléculaire par les considérations suivantes. D'après A. Dupré, la relation entre la tension de vapeurs et la température, peut s'exprimer par la formule :

$$(a) \qquad \mathrm{Log}\, p = \frac{m}{\mathrm{T}} + n\, \mathrm{Log}\, \mathrm{T} + z$$

formule dans laquelle : les symboles Log représentent des logarithmes népériens; p étant la tension de vapeurs du composé en expérience à la température absolue T; m, n et z étant trois constantes. Trois observations de tension de vapeurs permettent de déterminer les valeurs des constantes m, n et z. C'est ainsi que les déterminations suivantes des tensions de vapeurs de l'antimoine, effectuées par Ruff et Bergdahl (1) :

$$p_1 = 745^{\mathrm{mm}} \qquad \text{pour } \mathrm{T}_1 = 1598°$$
$$p_2 = 407 \qquad \mathrm{T}_2 = 1538$$
$$p_3 = 54 \qquad \mathrm{T}_3 = 1348$$

choisies de manière à embrasser toute la courbe, lieu de ces tensions, donnent pour m, n et z, les valeurs suivantes, que je transcris avec l'approximation de la 5e décimale, donnée par les nombres logarithmiques :

$$m = +8441,71766$$
$$n = +21,18365$$
$$z = -154,9308$$

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1919, t. 106, p. 76.

La différentiation de l'équation (*a*) donne :

$$\frac{dp}{dT} = (nT - m)\frac{p}{T_2}$$

Portons cette valeur dans l'équation de Clapeyron-Clausius :

$$L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dT}$$

il vient :

$$L = \frac{p(u' - u)(nT - m)}{ET}$$

et comme le volume spécique u à l'état liquide est négligeable devant le volume spécifique u' à l'état de vapeurs :

$$(b) \qquad L = \frac{pu'(nT - m)}{ET}$$

A la température absolue d'ébullition de l'antimoine, soit 1600°, on a :

$$nT - m = 25452,12234$$

A cette même température, la tension de vapeurs, exprimée en kilogrammes et en mètres carrés, est :

$$p = 760 \times 13,5956 = 10332,656$$

D'après la loi d'Avogadro-Ampère, une molécule-kilogramme d'un corps à l'état de vapeurs occupe un volume de :

$$\frac{32}{1,10523 \times 0,99924 \times 1,293} = 22^{m3},410$$

Choisissons comme unité de masse la masse atomique. Dès lors :

$$u' = \frac{22,41}{2 \times 120,2}$$

Remplaçons les lettres par leurs valeurs dans l'équation (*b*), nous aurons pour valeur de la chaleur latente de vaporisation de la masse atomique, quantité que je représenterai par le symbole AL :

$$AL = \frac{10332,656 \times 11,205 \times 25452,12234}{120,2 \times 426 \times 1600} = 35,967$$

D'autre part, Trouton constata, en 1884, une relation empirique entre la chaleur de vaporisation moléculaire, mesurée à la température d'ébullition sous la pression normale, et cette température d'ébullition, comptée à partir du zéro absolu. Si, continuant à désigner par L la chaleur latente de vaporisation de l'unité de masse

physique d'un corps, on désigne par M la masse moléculaire de ce corps, la règle de Trouton s'écrit :

$$\frac{ML}{T} = K$$

Les déterminations de Wirtz, Schiff, Chappuis, Louguinine, Kourbatow, ..., ont montré que la valeur K du quotient $\frac{ML}{T}$, était voisine de 21 pour les substances organiques étudiées, dont le point d'ébullition est inférieur à 250° centigrades.

Les données acquises depuis montrent que la valeur du quotient $\frac{ML}{T}$ ne peut pas être considérée comme constante ; les variations de cette valeur ont lieu dans un sens qui indique qu'elle est fonction de la température absolue. M. de Forcrand (1) a proposé, pour représenter cette fonction, la formule suivante :

$$K = 10,1 \log T - 1,5 - 0,009\,T + 0,0000026\,T^2$$

En particulier, pour T = 1600°, température absolue d'ébullition de l'antimoine, on a :

$$K = 23,117$$

D'où :

$$KT = ML = 23,117 \times 1600 = 36,988$$

Nous avons trouvé :

$$AL = 35,967$$

La chaleur latente de vaporisation atomique est sensiblement égale à la chaleur latente de vaporisation moléculaire. Au point d'ébullition de l'antimoine, sa molécule est monoatomique.

Notons qu'au point de fusion de l'antimoine, là où :

$$T = 630 + 273 = 903°$$

on a :

$$nT - m = 10687,11829$$

Dès lors :

$$AL = \frac{10332,656 \times 11,205 \times 10687,11829}{120,2 \times 426 \times 903} = 26,759$$

D'autre part, d'après la formule de M. de Forcrand, pour T = 903, on aurait :

$$K = 22,345$$

Donc :

$$KT = ML = 22,345 \times 903 = 20,178$$

Il semblerait donc bien que, à sa fusion, la molécule d'antimoine soit encore monoatomique. A la vérité, l'accord paraît n'être pas

(1) *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1439.

très satisfaisant, mais il faut tenir compte de ce fait que nous avons extrapolé les résultats numériques de Ruff et Bergdahl de 1075 à 630° centigrades, c'est-à-dire dans un intervalle de températures tel que cette extrapolation est quelque peu hasardeuse.

D'ailleurs, les résultats obtenus par Ramsay (1), dans son étude tonométrique de l'antimoine dans le mercure, vont nous permettre de justifier *a fortiori* cette conclusion. Utilisant la méthode statique, Ramsay détermine la diminution f-f' de tension de vapeur du mercure, lorsqu'on dissout un poids P d'antimoine dans 100 grammes du dissolvant bouillant. Nous montrerons prochainement que le poids moléculaire du mercure liquide est 207,5 à son point d'ébullition. A l'aide de ces données, nous avons calculé les valeurs de M correspondantes avec l'expression analytique de la loi de Raoult et Recoura :

$$M = 207,5 \times \frac{P}{100} \times \frac{f}{f - f'}$$

Voici, dans la 4e colonne du tableau suivant, les résultats de ce calcul :

P	f	$f - f'$	M
1,117	769,6	12,6	141,5
1,526	742,6	14,3	164,4
2,257	754,2	17,2	205,3
3,289	755,4	16,5	312,4

Le graphique obtenu en portant les valeurs de P en abscisses et de M en ordonnées, montre que la valeur du poids moléculaire de l'antimoine à l'origine, c'est-à-dire pour une dilution infinie, est 105. A 357° centigrades, la molécule d'antimoine est encore monoatomique.

Ces résultats de Ramsay sont intéressants à un autre point de vue : ils mettent particulièrement en évidence la tendance remarquable à l'association manifestée dans le mercure bouillant par les atomes d'antimoine. Abstraction faite de l'influence spéciale toujours possible du dissolvant, il semble bien que, vers 360°, ces atomes d'antimoine exercent déjà une affinité déterminée les uns pour les autres : nous allons voir ce caractère se manifester très nettement aux températures inférieures.

C'est par l'emploi de la méthode dynamique que Beekmaım (2) a fait la tonométrie de l'antimoine dans l'iode. L'auteur détermine les élévations Δ du point d'ébullition de solutions en des concentrations progressivement croissantes. Portant en abscisses les poids P d'antimoine dissous dans 100 gr. d'iode bouillant et en ordonnées les valeurs du rapport $\frac{P}{\Delta}$, nous avons déterminé la grandeur numérique de ce rapport à l'origine ; nous avons ainsi trouvé que :

$$\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 1,10$$

(1) *Chem. Soc. trans.*, 1889, t. 55, p. 521.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1912, t. 77, p. 275.

Dewar (1) ayant déterminé la chaleur latente de vaporisation de l'iode, soit 41cal,95, la formule de Van't Hoff :

$$K = \frac{0,02\,T^2}{L}$$

nous a permis de calculer facilement la constante ébullioscopique de l'iode :

$$K = \frac{0,02 \times 457 \times 457}{41,95} = 99,57$$

Dès lors, le poids moléculaire de l'antimoine est :

$$K\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 99,57 \times 1,10 = 109,5$$

Mais on sait que la molécule d'iode est formée de deux atomes aux températures inférieures à 600°. Dans ce cas, l'élévation observée du point d'ébullition est la moitié de l'élévation normale et la loi de Raoult ne donne que la moitié du poids moléculaire de la substance dissoute dans l'iode :

L'expression :

$$M = K\frac{P}{\Delta/2} \qquad \text{s'écrit :} \qquad \frac{M}{2} = K\frac{P}{\Delta}$$

On a donc pour valeur du poids moléculaire réel de l'antimoine, à la température de 184° centigrades :

$$M = 109,5 \times 2 = 219$$

Beckmann (2) a étudié également la cryoscopie de l'antimoine dans l'iode. Si on désigne par C la différence entre la température de congélation du dissolvant pur et la température de congélation de ce dissolvant quand on y a dissous Pgr pour cent d'un autre corps, les résultats numériques obtenus par l'auteur nous ont permis de déterminer graphiquement la valeur du rapport $\frac{C}{P}$ à l'origine. Nous avons ainsi trouvé :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 1,61$$

Fabre et Silbermann (3) ont trouvé que la chaleur latente de

(1) *Proceed. Chem. Soc.*, 1898-1899, p. 241.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1912, t. 77, p. 200.
(3) *Ann. chim. et phys.* (3), 1853, t. 37, p. 469.

fusion de l'iode était 11^{Cal},71. Dès lors, la relation établie par Van't Hoff s'écrit dans ce cas particulier :

$$K = \frac{0,02 \times 387 \times 387}{11,71}$$

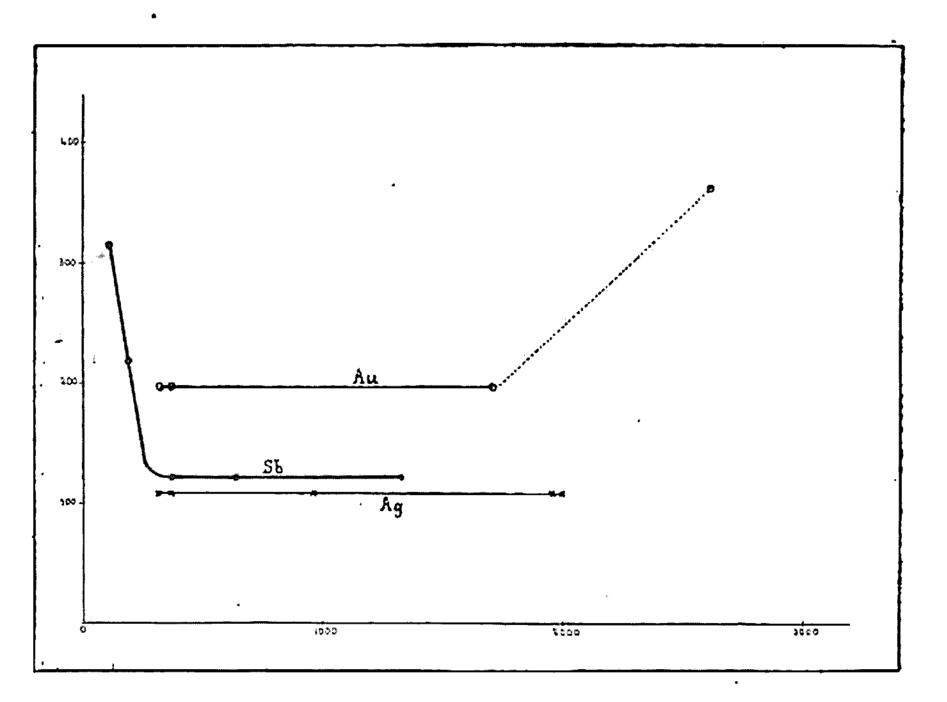
et la loi cryoscopique de Raoult donne pour le poids moléculaire apparent de l'antimoine dans l'iode fondu :

$$\frac{2995,38}{11,71 \times 1,61} = 158,8$$

Pour la raison que nous avons indiquée précédemment et qui conserve ici encore toute sa valeur, ce résultat doit être doublé et nous avons finalement pour le poids moléculaire réel de l'antimoine à 114° centigrades :

$$M = 158,8 \times 2 = 317,6$$

Monoatomique pour toute température comprise entre 357° et 1327° centigrades, la molécule d'antimoine se condense rapidement aux températures inférieures au point d'ébullition du mercure. En particulier, à la température de fusion, la molécule d'antimoine n'est formée que d'un seul atome.



Le graphique ci-dessus, établi en portant les températures centigrades en abscisses et les grandeurs moléculaires en ordonnées, résume les résultats obtenus.

2° *Or*. — Nous avons pu fixer le poids moléculaire de l'or à sa température d'ébullition, soit 2883° absolus, par une méthode de calcul identique à celle que nous venons d'utiliser pour l'antimoine. Les valeurs convenablement choisies des tensions de vapeur de cet élément, telles qu'elles ont été déterminées par Ruff et Bergdahl :

$$p_1 = 760^{mm} \qquad \text{pour } T_1 = 2883^\circ$$
$$p_2 = 400 \qquad T_2 = 2773$$
$$p_3 = 130 \qquad T_3 = 2588$$

donnent pour les constantes de l'équation de Dupré, les valeurs suivantes :

$$m = + 11673,417$$
$$n = + 20,63393$$
$$z = - 161,7975$$

En particulier, pour T = 2883°, on a :

$$nT - m = 47814,2$$

et la formule de Clapeyron-Clausius donne :

$$AL = 15,714$$

D'autre part, la relation de M. de Forcrand permet de calculer à cette même température, la constante de Trouton. Nous avons trouvé :

$$K = 29,107$$

Donc :

$$ML = KT = 29,107 \times 2883 = 83,915$$

Calculé d'après ces données, le poids moléculaire de l'or serait :

$$\frac{83,915 \times 197,2}{45,714} = 361,9$$

à son point d'ébullition. La vapeur d'or serait constituée par un mélange en équilibre de molécules monoatomiques et de molécules diatomiques, mélange dans lequel les molécules condensées prédomineraient. L'équation :

$$Au + Au \rightleftarrows Au^2$$

exprime cet état d'équilibre.

Au point de fusion de l'or :

$$T = 1071 + 273 = 1344^\circ$$

Pour T = 1344 :

$$nT - m = 16058,585$$

et le calcul montre que :

$$AL = 32,934$$

D'autre part, la constante de Trouton, calculée d'après la formule de M. de Forcrand, est :

$$K = 22,7$$

On en déduit :

$$ML = KT = 22,7 \times 1344 = 30,510$$

Sous les réserves que comporte la légitimité d'une extrapolation de 2315° à 1071° centigrades, on peut dire que, à la température de fusion de l'or, sa molécule est monoatomique.

Plusieurs séries d'expériences vont nous montrer qu'il en est encore ainsi dans les parages de la température d'ébullition du mercure.

Deux déterminations de Ramsay sur la tonométrie de l'or dans le mercure bouillant, interprétées dans le sens où nous l'avons indiqué plus haut, donnent pour valeur du poids moléculaire de l'or en une solution infiniment diluée, 214,1.

La série des 5 observations que Beckmann et Liesche (1) ont faites sur les élévations du point d'ébullition d'amalgames d'or à concentrations variables, nous a permis de calculer $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 1,83. D'après Smith et Menzies, la chaleur latente de vaporisation du mercure, calculée par les tensions de vapeur, est 70^Cal,23.

La constante ébullioscopique du mercure est dès lors :

$$K = \frac{0,02 \times 630 \times 630}{70,23} = 113$$

On a donc :

$$M = 113 \times 1,83 = 206,8$$

Enfin, Eatsman et Hildebrand (2) ont déterminé les tensions de vapeur des amalgames d'or en fonction de leur concentration. Les auteurs donnent dans leur mémoire, d'une part, les poids relatifs de mercure et d'or avec lesquels il nous a été facile de calculer le poids P d'or en dissolution dans 100 gr. du dissolvant, d'autre part, le rapport $\frac{f'}{f}$ de la tension de vapeur du dissolvant, lorsqu'il renferme de l'or en dissolution, à la tension de vapeur du mercure pur à la température de l'expérience. Pour chacune des 9 déterminations effectuées, nous avons calculé l'expression $\frac{P}{1 - \frac{f'}{f}}$. Portant ensuite en abscisses les valeurs de P, et en ordonnées les valeurs du rapport précédent, le graphique obtenu nous donne :

$$\left(\frac{P}{1 - \frac{f'}{f}}\right)_0 = 90$$

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1914, t. 89, p. 171.
(2) *Am. Chem. Soc.*, 1914, t. 36, p. 2020.

D'après Smith et Menzies (1), la courbe des tensions de vapeur du mercure en fonction de la température s'exprime par la formule :

$$\log f = 9,9073436 - \frac{3276,628}{T} - 0,6519904 \log T$$

D'après cette formule, pour T = 590°,6, on a f = 356mm,86.

En différentiant l'équation précédente, on trouve que, à 590°,6 absolus :

$$\frac{df}{dT} = 7,324$$

et la formule de Raoult :

$$M = \frac{0,02\,T^2}{L}\,\frac{\frac{df}{dT}}{f}\,\frac{P}{1 - \frac{f'}{f}}$$

donne 208,7, pour valeur du poids moléculaire de l'or à 317°,5 centigrades, température moyenne des expériences précitées.

La molécule d'or est donc monoatomique à toutes les températures égales ou inférieures à son point de fusion. A l'état liquide, il apparaît que les atomes de ce métal éprouvent une condensation rapidement croissante avec la température : nous n'avons enregistré ce résultat surprenant qu'avec des réserves telles que nous avons cru devoir tracer en pointillé la partie correspondante du graphique représentatif. Ce fait demanderait à être vérifié par des déterminations expérimentales que nous ne pouvions songer à effectuer;

3° *Argent*. — H. von Wartemberg (2) a déterminé la densité de vapeurs de l'argent par la méthode de Meyer. Il trouve vers 2000° un poids moléculaire variant de 107 à 147 (la moyenne de 9 expériences est 127), indiquant qu'à cette température la vapeur d'argent est monoatomique.

Calculant la chaleur latente de vaporisation d'après les courbes de tensions de vapeur déterminées par une méthode dynamique, Wartenberg (3) a trouvé que la chaleur latente de vaporisation de l'argent est de 60Cal,8.

D'autre part, M. de Forcrand (4) calcule que pour T = 2228°, température absolue d'ébullition de l'argent :

$$K = 25,168$$

On en déduit :

$$ML = KT = 56,074$$

(1) *Am. Chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 1434.
(2) *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 381.
(3) *Zeit. Elektroch. Halle*, 1913, t. **19**, p. 482.
(4) *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1650.

A son point d'ébullition, la molécule d'argent est encore monoatomique.

Au point de fusion de l'argent : T = 961 + 273 = 1234°.

Les résultats de Ruff et Bergdahl :

$$p_1 = 760^{mm} \quad \text{pour } T_1 = 2228^\circ$$
$$p_2 = 200 \quad T_2 = 2031$$
$$p_3 = 102 \quad T_3 = 1933$$

permettent de calculer que :

$$m = + 23331,424$$
$$n = + 25,38946$$
$$z = - 199,5626$$

Alors :

$$nT - m = 7999,16964$$

et, tout calcul fait :

$$AL = 32,661$$

D'autre part, la formule de M. de Forcrand, montre que :

pour T = 1234, on a :

$$K = 22,575$$

Donc :

$$ML = KT = 27,858$$

A sa température de fusion, la molécule d'argent est encore monoatomique, sous réserve, ici encore, des aléas que comporte une extrapolation qui s'étend de 1660 à 961° centigrades.

Les déterminations du poids moléculaire de l'argent par ébullioscopie dans le mercure ont été gênées par sa faible solubilité dans le dissolvant même bouillant.

Ramsay ne cite qu'une seule expérience pour laquelle :

$$P = 1,709 \qquad f = 750^{mm} \qquad f - f' = 22,8$$

On en déduit :

$$M = 116,6$$

Eatsman et Hildebrand n'indiquent, eux aussi, qu'une seule détermination faite à 313°,1, dont les résultats numériques :

$$P = 1,272 \qquad \frac{f'}{f} = 0,977$$

permettent de calculer :

$$\frac{P}{1 - \frac{f'}{f}} = 55,3$$

L'équation de Smith et Menzies donne à la température de l'expérience :

$$f = 325^{mm},8 \qquad \text{et} \qquad \frac{df}{dT} = 6,790$$

On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 630 \times 630 \times 6,79 \times 55,3}{70,23 \times 325,8} = 130,2$$

Ces valeurs de M sont certainement trop élevées : nous n'avons pu faire intervenir dans le calcul que la diminution relative de tension de vapeur, non pas en solution infiniment diluée, mais à une concentration à la vérité très faible, mais finie.

Par ailleurs, les 4 déterminations de Beckmann et Liesche nous ont donné :

$$\left(\frac{P}{\Delta}\right) = 0,85$$

D'où :

$$M = 113 \times 0,85 = 96$$

Si imparfaites qu'elles soient, ces expériences montrent cependant que vers 350° la molécule d'argent est constituée par un seul atome et nous arrivons à cette conclusion que cette molécule est constamment monoatomique entre 350° et 2000° centigrades.

Les éléments étudiés : antimoine, or et argent, sont monoatomiques à leur point de fusion : c'est un fait sur lequel nous nous appuierons pour légitimer certaines de nos conclusions d'un travail d'ensemble que nous pensons publier prochainement.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 56. — L'absorption de la lumière ultraviolette par les substances organiques (III), par L. MARCHLEWSKI et A. MOROZ.

(29.1.1924.)

Dans ce troisième mémoire nous faisons connaître les coefficients d'extinction des quinones facilement accessibles, des trois nitrophénols isomériques et des dérivés des séries α et β du naphtalène.

Voir les graphiques à la suite des tableaux.

TABLEAUX

LES COEFFICIENTS

des benzène-quinone, α-naphtoquinone,

			Concentration : mol. par litre	Solvant	210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
					μμ $\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$																		
Benzène-quinone		1 cm.	$\frac{1}{10000}$	Alcool abs.					0.5500	0,2050	0,2500	0,2240	0,2075	0,2025	0,2150	0,2300	0,2575	0,2050	0,4075	0,4425	0,4350	0,3900	0,3250
α-Naphto-quinone		»	»	»			0.6900	0,7000	0,9450	1,3200				1.3000	0,9500	0.3850	0,1500	0,0875	0,0625	0,0650	0,0900	0,1525	0,1425
Anthraquinone		»	»	»															0,6900	0,3200	0,2010	0,2500	0,3020
Phénanthrène-quinone		»	»	»						1,2850								1,4500	0,5570	0,5200	0,3940	0,3600	0,3800

D'EXTINCTION

anthraquinone et phénanthrène-quinone

μμ	$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$			
305	0,2550	0,1550	0,3400	0,4060
310	0,1500	0,1900	0,4300	0,4300
315	0,0800	0,2300	0,5250	0,4750
320	0,0560	0,2800	0,5650	0,5525
325	0,0150	0,3400	0,6000	0,5675
330	0,0340	0,3700	0,5850	0,5100
335	0,0260	0,3640	0,5280	0,4000
340	0,0200	0,3320	0,3675	0,3375
345	0,0100	0,2820	0,3020	0,2650
350	0,0075	0,2340	0,2800	0,2600
355	0,0050	0,2075	0,2640	0,2075
360	0,0025	0,1700	0,2550	0,1675
365	0,0010	0,1575	0,2450	0,1450
370	0,0005	0,1525	0,2350	0,1400
375	0,0000	0,1475	0,2260	0,1400
380	0,0010	0,1450	0,2200	0,1375
385	0,0020	0,1425	0,2075	0,1350
390	0,0050	0,1400	0,2050	0,1325
395	0,0075	0,1375	0,2010	0,1300
400	0,0110	0,1350	0,2005	0,1290
405	0,0175	0,1325	0,2000	0,1280
410	0,0200	0,1300	0,2000	0,1270
415	0,0250	0,1280		0,1260
420	0,0275	0,1260		0,1250
425	0,0300	0,1240		0,1240
430	0,0350	0,1220		0,1230
435	0,0400	0,1200		0,1210
440	0,0450	0,1190		0,1200
445	0,0500	0,1175		0,1180
450	0,0525	0,1160		0,1160
455	0,0575	0,1150		0,1140
460	0,0590	0,1130		0,1110
465	0,0600	0,1110		0,1100
470	0,0625	0,1100		0,1075
475	0,0675	0,1080		0,1060
480	0,0700	0,1060		0,1040
485	0,0740	0,1040		0,1020
490	0,0780	0,1025		0,1010
495	0,0900	0,1000		0,1000

LES COEFFICIENTS

des o-, m-, p-

			Concentration mol. par litre	Solvant	μμ 210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
					$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$																		
o-Nitro-benzène	OH, NO² (ortho)	1 cm.	$\frac{1}{1000}$	Alcool abs.			0,6750	0,6200	0,5675	0,4000	0,3500	0,2050	0,3500	0,4300	0,5150	0,6250	0,6875	0,7100	0,6875	0,5650	0,3750	0,2550	0,1800
m-Nitro-benzène	OH, NO² (méta)	»	»	»					1,1670	0,9150	0,7350	0,5170	0,4050	0,4650	0,5725	0,6380	0,6840	0,6800	0,6040	0,5075	0,2750	0,1800	0,1480
p-Nitro-benzène	OH, NO² (para)	»	»	»				0,6975	0,6700	0,5700	0,3300	0,1800	0,0925	0,0750	0,0875	0,1500	0,2175	0,3300	0,3900	0,5360	0,6075	0,7700	0,9000

D'EXTINCTION

nitrobenzènes

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$$

μμ			
805	0,1000	0,1440	0,9050
310	0,1740	0,1340	1,0740
316	0,2300	0,1850	1,1250
320	0,2800	0,2250	1,0500
325	0,3330	0,2500	0,9120
330	0,3550	0,2575	0,8220
335	0,3775	0,2560	0,7000
340	0,3925	0,2450	0,6000
345	0,4000	0,2300	0,5520
850	0,3975	0,2080	0,3200
355	0,3900	0,1780	0,2550
360	0,3725	0,1520	0,2000
365	0,3450	0,1300	0,1640
870	0,2980	0,1075	0,1330
375	0,2575	0,0925	0,1100
380	0,2250	0,0850	0,0975
385	0,2000	0,0800	0,0920
390	0,1600	0,0750	0,0850
395	0,1000	0,0700	0,0800
400	0,0575	0,0650	0,0790
405	0,0380	0,0640	0,0775
410	0,0250	6,0630	0,0750
415	0,0200	0,0620	0,0730
420	0,0150	0,0615	0,0700
425	0,0130	0,0610	0,0680
430	0,0110	0,0600	0,0660
435	0,0100	0,0595	0,0650
440	0,0090	0,0590	0,0630
445	0,0080	0,0585	0,0620
450	0,0070	0,0580	0,0610
455	0,0060	0,0570	0,0600
460	0,0050	0,0565	0,0580
465	0,0050	0,0560	0,0570
470	0,0040	0,0550	0,0560
475	0,0040	0,0545	0,0550
480	0,0030	0,0540	0,0540
485	0,0020	0,0530	0,0530
490	0,0010	0,0520	0,0520
495	0,0010	0,0510	0,0510

LES COEFFICIENTS

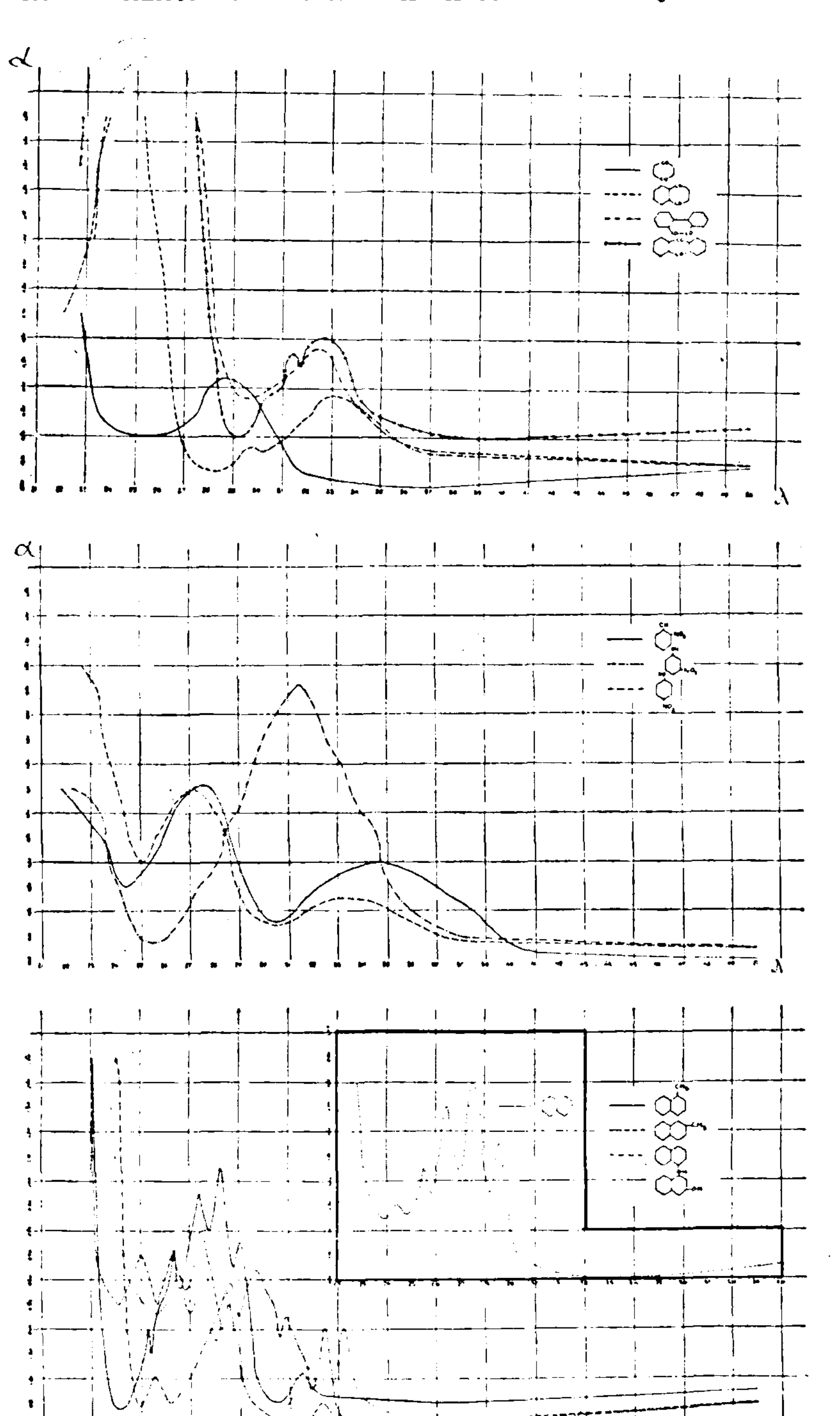
des α-méthyl-naphtalène, β-méthyl-naphtalène,

			Concentration : mol. par litre	Solvant	µµ 210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
					$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$																		
α-Méthyl-naphtalène	CH^3	1 cm.	$\frac{1}{10000}$	Alcool abs.					1,5500	0,2650	0,0740	0,1100	0,2500	0,3900	0,5650	0,6000	0,7675	0,9225	0,9150	0,7800	0,7500	0,3350	0,1323
β-Méthyl-naphtalène	CH^3	»	»	»					1,5000	0,5450	0,5075	0,5775	0,7000	0,5550	0,6200	0,6250	0,5850	0,7075	0,5500	0,4800	0,3000	0,1000	0,0550
α-Hydroxy-naphtalène	OH	»	»	»							1,5000	0,3150	0,0875	0,2025	0,1375	0,1350	0,2150	0,3275	0,4200	0,5750	0,4600	0,6150	0,5000
β-Hydroxy-naphtalène	OH	»	»	»							1,0500	0,5030	0,5150	0,4700	0,4025	0,6250	0,4650	0,7000	0,3325	0,5500	0,2350	0,0640	0,0300

D'EXTINCTION

α-hydroxy-naphtalène et β-hydroxy-naphtalène

μμ	$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$			
305	0,1000	0,0275	0,1500	0,0300
310	0,1375	0,0100	0,1200	0,1100
315	0,2250	0,0060	0,3000	0,2250
320	0,1625	0,0480	0,1775	0,2000
325	0,1440	0,0675	0,3750	0,1525
330	0,1340	0,0125	0,0700	0,3000
335	0,1250	0,0000	0,0325	0,2600
340	0,1175	0,0025	0,0150	0,1175
345	0,1100	0,0075	0,0010	0,0825
350	0,1070	0,0125	0,0025	0,0750
355	0,1040	0,0150	0,0050	0,0725
360	0,1020	0,0200	0,0075	0,0700
365	0,1010	0,0230	0,0100	0,0675
370	0,1000	0,0270	0,0150	0,0650
375	0,1010	0,0300	0,0175	0,0625
380	0,1025	0,0330	0,0200	0,0600
385	0,1035	0,0380	0,0240	0,0575
390	0,1050	0,0400	0,0275	0,0550
395	0,1075	0,0425	0,0310	0,0520
400	0,1100	0,0500	0,0340	0,0480
405	0,1120	0,0525	0,0370	0,0460
410	0,1140	0,0550	0,0400	0,0440
415	0,1160	0,0575	0,0425	0,0410
420	0,1175	0,0600	0,0450	0,0380
425	0,1190	0,0620	0,0475	0,0350
430	0,1200	0,0640	0,0500	0,0300
435	0,1220	0,0670	0,0540	0,0240
440	0,1240	0,0700	0,0575	0,0275
445	0,1260	5,0725	0,0610	0,0250
450	0,1280	0,0750	0,0650	0,0225
455	0,1300	0,0775	0,0700	0,0200
460	0,1320	0,0800	0,0725	0,0180
465	0,1340	0,0825	0,0770	0,0160
470	0,1360	0,0850	0,0800	0,0140
475	0,1380	0,0875	0,0840	0,0120
480	0,1400	0,0900	0,0870	0,0100
485	0,1420	0,0925	0,0900	0,0075
490	0,1440	0,0950	0,0930	0,0050
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]



N° 57. — Sur un nouveau mode de préparation des carbures acétyléniques, de leurs dérivés sodés et des acides acétyléniques correspondants (1); par MM. L. MEUNIER et E. DESPARMET.

(9.4.1910.)

Comme suite au travail sur l'amidure de sodium que nous avons publié (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 342; 1907) nous avons repris l'étude de l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés dihalogénés des carbures gras.

Nous avions en effet constaté que si l'on fait tomber lentement du bromure d'éthylène sur de l'amidure de sodium pulvérisé chauffé au B.-M. dans un ballon, il se dégage un mélange d'acétylène et gaz ammoniac et il reste dans le ballon du bromure de sodium, d'après la réaction :

$$CH^2Br\text{-}CH^2Br + 2Na\text{-}NH^2 = CH{\equiv}CH + 2NH^3 + 2NaBr$$

Poursuivant cette étude, nous avons constaté les faits suivants :

1° Les dérivés chlorés des aldéhydes et cétones grasses réagissant sur l'amidure de sodium donnent naissance aux dérivés sodés des carbures acétyléniques correspondants avec départ de NH^3 et formation de NaCl;

2° Les carbures acétyléniques vrais, réagissant sur l'amidure de sodium, donnent quantitativement formation des dérivés sodés correspondants avec départ de NH^3;

3° Les carbures acétyléniques bisubstitués et alléniques, réagissant à chaud sur l'amidure de sodium, se *transforment quantitativement* en dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais correspondants;

4° Nous avons de plus constaté que dans la réaction de fixation du gaz carbonique sur les dérivés sodés, il était tout à fait inutile d'employer un solvant tel que l'éther anhydre, ce dérivé sodé en poudre absorbant très facilement le gaz carbonique et donnant ainsi le sel sodique de l'acide.

Voici le mode opératoire général que nous avons employé :

I. — *Réaction de l'amidure de sodium sur les dérivés chlorés des aldéhydes et des cétones.*

Dans un ballon de 2 litres, portant 4 tubulures (semblable à ceux employés par Hesse pour la préparation du chloropinène magnésium) portant : 1° La tubulure centrale, un agitateur, mû à grande vitesse par un moteur électrique. La fermeture est rendue hermétique par un système de 3 tubes concentriques fermés par un index de mercure;

2° Les trois autres tubulures, respectivement un réfrigérant ascendant, un tube à brome, un tube creux fermé à la partie infé-

(1) Ce mémoire constitue le pli cacheté n° 82, déposé le 9 avril 1910, ouvert dans la séance du 22 février 1924.

rieure et dans lequel on place un thermomètre. On introduit dans le ballon 500 gr. d'huile de vaseline ou d'huile minérale, puis 250 gr. d'amidure de sodium réduit en poudre fine et on chauffe le tout au bain de sable jusqu'à 170,.

On fait tomber goutte à goutte le dérivé chloré (chlorure d'œnanthylidène, chlorure de méthylheptylcétone ou de méthylnonylcétone) dans le mélange soumis à une agitation intense. La réaction est immédiate. Si la température est suffisante il ne se produit pas de mousse. Chaque goutte produit un échauffement suffisant pour maintenir la température initiale. On constate un fort dégagement d'ammoniac qu'on absorbe à l'autre extrémité du réfrigérant ascendant par simple barbotage dans l'eau. On ajoute ainsi le chlorure jusqu'à concurrence de 250 gr. pour la quantité indiquée. Vers la moitié de l'introduction environ, on doit ralentir l'introduction par suite d'une prise en masse partielle qu'il faut éviter complète.

Bientôt, sous l'influence de l'agitation, la masse redevient fluide. A la fin, la température peut atteindre 200°. La masse est noire et entièrement fluide. On laisse 4 à 5 heures la masse en agitation à la température de 180 à 190° pour achever la réaction.

Le carbure monochloré qui prend d'abord naissance est retenu par le réfrigérant ascendant. On perçoit nettement l'odeur des carbures acétyléniques, mais ils ne distillent pas par suite de leur fixation sur l'amidure en excès.

On décompose la masse par l'eau et on entraîne l'huile à la vapeur d'eau.

Les carbures passent à la distillation mélangés à une faible quantité de matière première n'ayant pas réagi.

Quand on n'a pas en vue l'obtention finale de ces carbures à l'état de pureté, le mélange distillant à la vapeur d'eau est simplement séché.

Nous avons appliqué cette réaction :

a) Au chlorure d'œnanthylidène qui donne l'heptine normal (P. E. = 106°)

b) Au chlorure de méthylheptylcétone qui donne l'heptylacétylène (P. E. = 157-160°) ou nonine normal

c) Au chlorure de méthylnonylcétone qui donne le nonylacétylène (P. E. = 198-200°) ou undécine normal

Les rendements en carbures rectifiés atteignent de 50 à 80 0/0 de la théorie.

II. — *Préparation des divers sodés à partir des carbures vrais par l'amidure de sodium.*

Dans le même ballon à agitateur mécanique, décrit plus haut, on place la quantité moléculaire d'amidure de sodium pulvérisé, *sans dissolvant* et on ajoute d'un seul coup et en agitant, le carbure brut séché.

La réaction est généralement immédiate. Il se dégage abondamment de l'ammoniac qu'on absorbe, la masse foisonne et se sèche en quelques minutes; en même temps il se produit un fort échauffement. On a ainsi une masse blanche très friable.

Remarque. — La présence d'un solvant est dans ce cas tout à fait inutile puisqu'il n'est pas à craindre, comme dans le cas du K ou Na, de réduction par l'hydrogène naissant; l'ammoniac qui se dégage étant sans action sur les carbures ou les carbures sodés.

III. — *Transformation des carbures acétyléniques substitués et alléniques en carbure vrais par l'amidure de sodium.*

Favorsky a montré qu'on peut obtenir les carbures acétyléniques vrais sodés à partir des carbures bisubstitués ou alléniques, par chauffage avec le Na soit en tubes scellés, soit mieux, quand le point d'ébullition des carbures est suffisamment élevé, par simple ébullition à reflux. Dans tous les cas, l'hydrogène naissant réduit une partie du carbure, donnant le dérivé éthylénique.

Le fait que dans le cas des cétones chlorées, l'amidure de sodium *donnait uniquement naissance aux carbures vrais sodés* (à l'encontre de la réaction à la potasse sèche qui donne le mélange des trois carbures) laissait penser que la transformation possible des carbures acétyléniques substitués et alléniques en carbures vrais était possible.

Aussi le mélange de carbures obtenus par la méthode habituelle à la potasse sèche a-t-il été, dans le cas de la méthylheptylcétone, traité par l'amidure de sodium.

Nous avons constaté la transformation totale en dérivé sodé à une température voisine du point d'ébullition des carbures. Il se dégage de l'ammoniac, ce qui évite toute hydrogénation partielle des carbures.

IV. — *Formation de l'acide acétylénique par simple action de CO^2, sans solvant.*

Moureu (*Bull. Soc. chim*, t. **29**; 1903) a décrit l'action du gaz carbonique sec sur les dérivés acétyléniques sodés en suspension dans l'éther. Nous avons constaté que la présence de ce solvant n'était pas nécessaire.

Dans l'appareil à agitation contenant le dérivé sodé mélangé à un peu d'amidure en excès, on laisse arriver un courant assez rapide de CO^2 ayant passé à bulles précipitées dans une éprouvette compte-bulle à ac. sulfurique à 66° Bé.

La masse étant en agitation, il se produit un fort échauffement et il faut soigneusement éviter toute réaction locale qui, probablement, à cause des petites quantités de NH^2Na, entraînerait une combustion partielle ou totale du produit qui fuse alors comme de l'amadou.

Au bout de 2 à 3 heures, la réaction est à peu près terminée. On laisse néanmoins plusieurs heures encore en agitation dans un courant de CO^2 plus lent, pour terminer la transformation intégrale.

La masse finement fragmentée du dérivé acétylénique sodé a alors changé d'aspect et s'est transformée en poudre fine impalpable un peu jaune dans le cas de l'heptine, blanche dans le cas des dérivés des cétones grasses, assez stable.

On reprend la masse par l'eau, la solution est lavée par un peu d'éther qui élimine les produits étrangers, puis l'acide est mis en

liberté par l'acide sulfurique étendu, on extrait à l'éther, on sèche et on élimine l'éther au B.-M. On éthérifie directement par l'acide sulfurique et l'alcool approprié.

On a ainsi préparé :

L'heptine-carbonate de méthyle qui bout à 87-88° sous 4 mm.
L'heptylpropiolate de méthyle qui bout à 115-117° sous 4 mm.
Le nonylpropiolate de méthyle qui bout à 148-158° sous 4 mm.

Ces produits sont doués d'odeurs qui les ont fait appliquer en parfumerie et la méthode ci-dessus indiquée dont nous revendiquons la propriété en permet une fabrication très facile, contrairement aux méthodes précédemment préconisées.

N° 58. — Sur le bicyclo-(0.1.3)-hexane; par MM. N. ZELINSKY et M. OUCHAKOFF.

(28.2.1924.)

Nous avons obtenu le bicyclo-(0.1.3)-hexane, qui représente l'association la plus simple d'un système bicyclique tri- et pentagonal, en partant du cyclopentanone-carbonate d'éthyle. Par réduction de ce dernier, nous sommes arrivés au glycol correspondant; le dibromure du glycol, traité par la poudre de zinc, donne le carbure cherché :

```
COOC2H5                    CH2-OH
|                          |
CH——CO                     CH——CHOH
|    |         —>—         |     |          —>—
CH2  CH2                   CH2   CH2
  \  /                       \  /
  CH2                        CH2

      CH2-Br                        CH2
      /  \                          /  \
CH——CH-Br            —>—          CH——CH
|    |                            |    |
CH2  CH2                          CH2  CH2
  \  /                              \  /
  CH2                               CH2
```

Le cyclopentanone-carbonate d'éthyle nécessaire a été préparé d'après les indications de Bouveault (1) par l'action du sodium sur l'adipate d'éthyle. Nous avons pu constater qu'il est inutile de traiter le produit de la réaction par la potasse caustique; pour le débarrasser d'une petite quantité d'adipate d'éthyle non transformé, il suffit de le distiller dans le vide.

Le rendement en cyclopentanone-carbonate d'éthyle, distillant à 101-102° sous 11 mm. est de 80 0/0 de la théorie.

Réduction du cyclopentanone-carbonate d'éthyle.

En réduisant les éthers cétoniques, Bouveault (2) a trouvé que

(1) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (3), 1889, t. **21**, p. 1020.
(2) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 1215.

ces corps subissent facilement un dédoublement, de sorte qu'au lieu des glycols cherchés, on obtient des alcools primaires. Cette constatation ne semble être valable que pour les éthers-sels cétoniques acycliques.

Si on opère dans des conditions qui s'écartent un peu de celles employées par Bouveault, on arrive à réduire le cyclopentanone-carbonate d'éthyle, sans provoquer de rupture du noyau au voisinage du groupe carbonyle et avec formation prépondérante de glycol.

30 gr. d'éther-sel sont dissous dans 320 gr. d'alcool absolu (l'alcool employé doit être *rigoureusement anhydre;* il faut apporter le plus grand soin à sa préparation). On ajoute à cette solution peu à peu 60-65 gr. de sodium en petits morceaux. On chauffe ensuite au bain d'huile à 120-130°, jusqu'à dissolution complète du sodium, on acidule avec SO^4H^2 dilué, on essore le sulfate de soude déposé et on le lave à l'alcool. On sature la solution hydro-alcoolique de carbonate de potasse, on décante la couche surnageante et on la sèche sur du carbonate de potasse sec. Après avoir éliminé l'alcool par distillation, on reprend le résidu par l'éther, on élimine le dissolvant et on fractionne le produit dans le vide. La majeure partie du produit (45 0/0 de la quantité théorique) passe à 136-137° sous 12 mm.; elle est constituée par le glycol cyclique cherché. Ce dernier est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, un peu moins dans l'éther, $d_4^{20} = 1,0824$; $n_{20} = 1,4771$. MR = 30,37 (trouvé); MR (calculé) = 30,76.

Analyse. — Subst. : 0gr,1647; CO^2, 0gr,3757; H^2O, 0gr,1526. — Trouvé : C 0/0, 62.14; H 0/0, 10.36. — Calculé pour $C^6H^{12}O^2$: C 0/0, 62.01; H 0/0, 10.42.

Transformation du glycol en dibromure.

On chauffe 1 mol. de glycol et 1 mol. de tribromure de phosphore 12-14 heures en tubes scellés à 100°. On traite par l'eau glacée, on reprend par l'éther et on sèche sur Cl^2Ca. Le produit obtenu après l'élimination de l'éther est fractionné dans le vide.

La majeure partie passe à 109-112° sous 16 mm. Rendement, 65 0/0; $d_4^{20} = 1,7556$; $n_{20} = 1,5364$. MR (trouvé) = 43,01; MR (calculé pour $C^6H^{10}Br^2$) = 43,12.

Le dibromure semble être un mélange des deux formes *cis* et *trans*, dont l'une est moins stable que l'autre. Après une longue conservation, le dibromure s'épaissit, se colore et devient opaque. On peut l'obtenir pur par distillation; il reste dans le ballon un résidu résineux.

Transformation du dibromure en bicyclo-(0.1.3)-hexane.

Un mélange de 59 gr. de dibromure, de 185 gr. d'alcool à 80 0/0 et de 75 gr. de poudre de zinc est chauffé 3 heures à reflux au bain-marie. Le carbure formé est entraîné à la vapeur, séché et distillé. Eb. = 78-79°,5 (sous 745 mm.); $n_{20} = 1,4320$. Rendement, 12gr,2.

Le carbure possède une odeur douce et caractéristique.

Comme nous supposions que ce carbure pouvait contenir une

certaine quantité de carbures éthyléniques, nous l'avons traité par 160 cc. de permanganate à 1 0/0. L'oxydation se faisait lentement; quand tout le permanganate fut réduit, nous entraînâmes le carbure restant par la vapeur. Il présentait les constantes suivantes : Eb. = 78-79°,5 (750 mm.); $d_4^{20} = 0{,}8144$; $d_4^{21} = 0{,}8125$; $n_{21,5} = 1{,}4309$.

Pour voir si le carbure s'oxyde entièrement dans ces conditions, ou bien s'il contient une partie plus stable au permanganate, nous l'avons soumis à une deuxième oxydation. Le permanganate fut introduit peu à peu (en tout 2gr,6 de $KMnO^4$); quand après 1 h. 1/2 d'agitation, on ne constatait plus de réduction, nous avons détruit l'excès du $KMnO^4$ par l'alcool et nous avons entraîné le carbure par la vapeur. Sa quantité était de 50 0/0 de la quantité primitive; son odeur était devenue celle de l'éther de pétrole avec une nuance camphrée et nettement différente de celle du carbure primitif. Il ne décolore pas le brome; ce dernier se dissout dans le carbure et on n'observe pendant longtemps aucune réaction. Les constantes physiques sont les suivantes : Eb. = 78°,5-79°,5 (740 mm.); $d_4^{20} = 0{,}8178$; $d_4^{18} = 0{,}8199$: $n_{18} = 1{,}4326$. MR (trouvé) = 26,00; MR (calculé pour C^6H^{10}) = 25,51.

En comparant les constantes du carbure primitif à celle du carbure régénéré après l'oxydation, on voit qu'elles n'ont subi que de très faibles variations :

Avant l'oxydation :

Eb. 78°-79°,5 (745 mm.); $n_{20} = 1{,}4320$

Après la 1re oxydation :

Eb. 78°-79°,5 (750 mm.); $n_{21,5} = 1{,}4309$; $d_4^{20} = 0{,}8144$

Après la 2e oxydation :

Eb. 78°,5-79°,5 (740 mm.); $n_{18} = 1{,}4326$; $d_4^{20} = 0{,}8178$

Ces faibles modifications des propriétés physiques permettent de conclure que c'est le carbure bicyclique lui-même (et non pas un composé éthylénique qu'il contiendrait), qui a subi l'oxydation. En effet, la présence d'un isomère éthylénique, aurait dû se traduire par une réfraction beaucoup plus élevée que celle que nous avons observée. Cette constante aurait dû, par conséquent, subir une forte diminution après l'oxydation qui élimine les parties non saturées. D'autre part, la densité devrait être, en cas de présence d'un carbure à liaison éthylénique, fortement augmentée après l'oxydation, ce qui n'est pas le cas.

Nous arrivons ainsi à la conclusion que le carbure obtenu à partir du dibromure, représente la forme bicyclique, constituée par un mélange des deux formes *cis* et *trans* du bicyclo-(0.1.3)-hexane.

L'une de ces deux formes isomères s'oxyde plus facilement que l'autre.

Nous étudions actuellement la question de savoir si le carbure que nous venons de décrire est identique à celui dont on peut attendre la formation en partant de l'hexahydro-résorcine.

Résumé.

1) Le cyclopentanone-carbonate d'éthyle a été réduit en glycol correspondant;

2) Celui-ci a été transformé en dibromure;

3) Ce dibromure, sous l'action de poudre de zinc et de l'alcool étendu, a été transformé en hydrocarbure bicyclique : bicyclo-(0.1.3)-hexane;

4) Ce dernier représente un carbure complètement saturé qui se comporte passivement vis-à-vis du brome.

(Laboratoire de chimie organique et analytique de l'Université de Moscou.)

N° 59. — Méthode générale de préparation des alcools de formule :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \quad \text{et} \quad R\text{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

et des acides correspondants en partant des aldéhydes R-COH et des cétones R-CO-R'; par M. A. VERLEY.

(12.3.1924.)

La réduction des éthers glycidiques par le sodium, en présence d'alcool absolu, conduit au résultat cherché.

On sait que les éthers glycidiques s'obtiennent aisément par la condensation des aldéhydes et des cétones en présence de l'éthylate de sodium (méthode Darzens-Erlenmeyer). Par hydrogénation de ces éthers, on pouvait prévoir la réduction simultanée de la fonction oxyde d'éthylène et de la fonction éther-sel, qui aurait conduit à la formation d'un glycol $\alpha.\gamma$. En réalité, la réduction s'opère d'une façon plus profonde et l'oxygène fixé sur la fonction éthylénique s'élimine entièrement, en donnant naissance à une molécule d'eau, en même temps que la fonction éther-sel se transforme en fonction alcoolique, suivant le processus habituel :

$$(1) \qquad R\text{-}CH\text{—}CH\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5 + 6H^2 \quad (\text{O pontant les deux CH})$$

$$= R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH + C^2H^5OH + H^2O$$

(Dans l'équation (I) et dans la suivante, l'éther glycidique dérivé d'un aldéhyde, peut être remplacé par l'éther glycidique dérivé d'une cétone).

La mise en liberté d'une molécule d'eau provoquant la saponification d'une partie de l'éther glycidique, il se forme un sel de soude soluble dans l'alcool qui, fixant à son tour deux molécules de H, fournit la réaction exprimée par l'équation :

$$(2) \qquad R\text{-}CH\text{—}CH\text{-}CO^2Na + 2H^2 = R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2Na + H^2O \quad (\text{O pontant les deux CH})$$

de sorte que l'ensemble de la réduction exige environ 4 molécules de sodium pour 1 molécule de l'éther mis en œuvre.

On opérera de préférence avec l'alcool amylique, à moins que le point d'ébullition de ce dernier ne soit pas suffisamment éloigné de celui de l'alcool cherché, auquel cas il faudra utiliser l'alcool absolu. Chaque molécule d'éther glycidique, dissoute dans 3 l. 1/2 d'alcool sec et chauffée à une température voisine du point d'ébullition de l'alcool employé, est additionnée par petites fractions de 92 gr. de Na, coupé en petits fragments de la grosseur d'une noisette. La réaction, très vive au début, se calme bientôt et tout le sodium est rapidement dissous.

Les rendements sont bons, excepté dans la série terpénique, où il se forme souvent des résines et des produits secondaires.

Les proportions d'alcool et d'acide obtenues sont à peu près équivalentes. Si on a en vue la préparation de l'alcool, il suffira d'éthérifier l'acide récupéré et de le soumettre à une nouvelle hydrogénation. Si, au contraire, on a pour but la formation de l'acide, il faudra au préalable opérer la saponification de l'éther dissous dans l'alcool par une molécule d'alcali avant de le soumettre à la réduction. La proportion de sodium à employer dans ce cas est indiquée dans l'équation (2).

Cette méthode très générale m'a permis de préparer un grand nombre de composés, dont la plupart ont leur emploi en parfumerie.

A titre d'exemple, je citerai :

1° La réduction de l'éther glycidique, dérivé de l'aldéhyde butylique normal :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\diagdown}{CH}\text{—}\underset{\diagup}{CH}\text{-}CO^2C^2H^5 \quad (\text{pont } O)$$

qui par réduction, fournit à côté de l'acide caproïque, l'alcool hexylique normal, qui bout à 159° à la pression ordinaire. Cet alcool, connu depuis longtemps, a été extrait de l'essence d'Héracleum Giganteum ;

2° La réduction de l'éther glycidique dérivé de l'éthylméthylcétone qui fournit l'alcool méthyléthylpropylique inactif :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{matrix} CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \qquad PE_{760} = 153^\circ$$

La forme dextrogyre de cet alcool constitue la majeure partie de l'essence de camomille romaine ;

3° La réduction de l'éther glycidique dérivé de l'aldéhyde benzoïque qui fournit l'alcool phénylpropylique :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

qui existe dans le styrax à côté de l'alcool cinnamique.

SUR QUELQUES APPLICATIONS DE L'ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX COMBUSTIBLES

Conférence faite au Collège de France (Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU) le 26 janvier 1924

Par M. Paul LEBEAU

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Mon cher Collègue,

Vous êtes de ceux à qui on ne peut rien refuser. Vous vous dépensez tellement pour aider au plus grand développement de notre science préférée, vous faites preuve d'un tel dévouement pour augmenter les moyens d'action de tous ceux qui ont foi dans le rôle bienfaisant de la recherche scientifique, que tout concours doit vous être acquis au moindre appel. C'est pourquoi j'ai accepté, quoique conférencier peu entraîné, votre invitation de prendre la parole dans cet amphithéâtre, où tant d'illustres maîtres se sont fait entendre, dont le souvenir me fait apprécier hautement le grand honneur qui en résulte pour moi.

Mesdames, Messieurs,

Je dois vous parler « Sur quelques applications de l'analyse des mélanges gazeux combustibles ». Ce sujet ne vous promet guère, mais j'ai fait une hypothèse que je compte bien vérifier : celle que votre bienveillance est infinie.

En mai 1922, M. Enrique Hauser, membre de l'Académie Royale des Sciences de Madrid, a fait dans cette salle même, une très remarquable conférence, « Sur l'analyse des gaz combustibles », publiée depuis dans le *Bulletin de la Société chimique de France* (1). Il me sera donc possible d'aborder le domaine des applications,

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 1141.

après avoir décrit brièvement les procédés analytiques choisis pour les études dont j'ai à vous entretenir.

L'analyse des gaz a fait l'objet d'un enseignement et de recherches dont le Collège de France a le droit d'être fier. C'est ici que Marcelin Berthelot a expérimenté et décrit tous ces procédés simples et élégants dont l'ensemble a formé cette méthode sûre et rapide, qui porte l'empreinte de son génie.

Une cuve à mercure, des tubes exactement jaugés, un tube eudiométrique, des réactifs bien préparés et une bonne expérimentation lui ont permis de résoudre nombre de délicats problèmes de l'ana

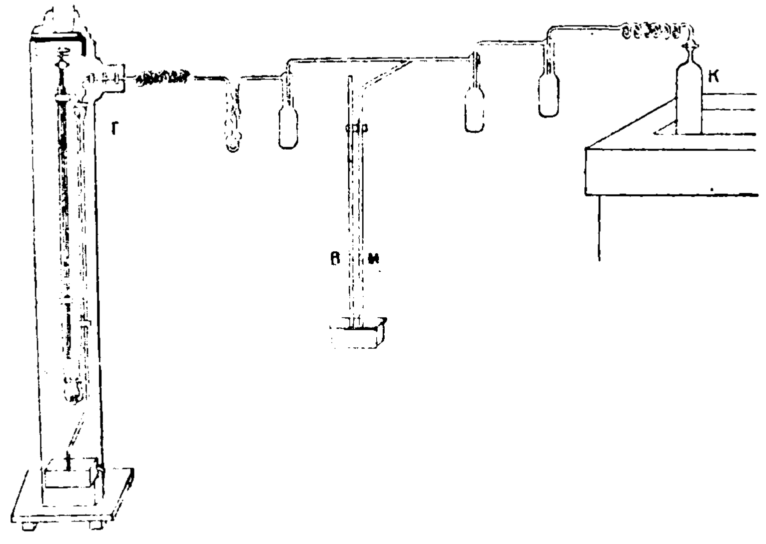


Fig. 1.

lyse des gaz, sans le concours d'un appareillage compliqué, peu compatible avec l'imprévu des vastes explorations scientifiques, que ce grand savant savait entreprendre.

Pour la mesure des gaz, pour leur manipulation sur la cuve à mercure, pour leur action sur les réactifs, pour leur combustion eudiométrique, je me suis le plus souvent conformé aux règles données par Berthelot. Quelques réactifs nouveaux, quelques séparations réalisées par l'emploi des basses températures m'ont permis avec l'aide de mon élève et dévoué collaborateur, M. Damiens, d'adopter la technique suivante pour l'analyse d'un mélange gazeux complexe :

Au moyen d'une trompe à mercure (*fig.* 1), un volume mesuré du mélange gazeux à analyser est lentement aspiré à travers une série de petits tubes pouvant être refroidis à des températures convenablement choisies. Sur le trajet du gaz est placé un tube manométrique disposé sur la même cuvette qu'un tube barométrique fixé près de lui. Les deux premiers condenseurs, traversés par le courant gazeux, sont refroidis au moyen d'air liquide. Le

tube de dégagement de la trompe débouche dans une petite cuve à mercure sous une éprouvette qui sert à recueillir la partie du mélange gazeux non condensable à la température de l'air liquide.

En tenant compte des précautions qui ont été indiquées dans l'exposé détaillé de la méthode (1), on sépare le mélange initial en deux parties :

La première, constituée par des gaz non condensables, contient ou peut contenir de l'hydrogène, du méthane, de l'oxyde de carbone, de l'azote et de l'oxygène.

La seconde est formée par les carbures saturés homologues du méthane, les carbures éthyléniques et acétyléniques, l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniac, les vapeurs de carbures lourds, la vapeur d'eau, etc.

On procède ensuite à l'analyse de chacune des portions ainsi séparées.

Dans le premier mélange extrait, on absorbe l'oxygène par le pyrogallate de potassium, puis l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide ou ammoniacal. Après l'élimination des vapeurs d'acide chlorhydrique ou de l'ammoniac, on fait la combustion eudiométrique du résidu constitué par l'hydrogène, le méthane et l'azote en ayant soin d'employer de l'oxygène pur. L'excès d'oxygène étant éliminé par le pyrogallate, on mesure directement l'azote. Je n'insiste pas sur les détails expérimentaux qui permettent d'effectuer ces opérations avec le maximum de précision.

Le second mélange est soumis à une deuxième séparation et même à une troisième, selon qu'il renferme des produits plus ou moins différenciés par leur température d'ébullition. Généralement pour les mélanges gazeux combustibles, il suffit de laisser les produits condensés se volatiliser et de les aspirer lentement à la trompe après avoir refroidi les condenseurs voisins à — 80°. Dans ces conditions, on retient la vapeur d'eau, les vapeurs de carbures lourds, notamment le benzène, et une partie de l'hydrogène sulfuré et du gaz ammoniac.

Je ne m'occuperai pas des produits condensés à — 80°, dont le dosage ne présente d'ailleurs pas de difficultés et j'indiquerai seulement la marche suivie pour la détermination de la composition du gaz recueilli à l'aide de la trompe.

L'anhydride carbonique et les autres gaz acides sont absorbés par la potasse. Pour l'absorption des carbures acétyléniques, il a été substitué au chlorure cuivreux ammoniacal, dont la manipulation est désagréable, une solution d'iodomercurate de potassium rendue alcaline au moment de l'emploi. Ce réactif donne avec l'acétylène, un précipité blanc, avec les autres carbures acétyléniques, un précipité blanc ou jaunâtre. La sensibilité de la réaction équivaut à celle donnée par le chlorure cuivreux ammoniacal. La régénération des carbures ainsi fixés est possible par un traitement convenable à l'acide sulfurique. La solubilité des carbures éthyléniques dans ce réactif est sensiblement la même que dans l'eau. Un dispo-

(1) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 144, 325, 557, et *Ann. Chim.* (9), 1917, t. 8, p. 221.

sitif très simple permet de retirer les gaz dissous et de retrouver dans le mélange sur lequel on doit poursuivre l'analyse, la totalité des carbures éthyléniques.

Pour absorber le propylène et ses homologues supérieurs, on fait usage d'acide sulfurique à 63° Bé. L'éthylène est à son tour éliminé au moyen d'acide sulfurique à 66° Bé rendu plus actif par la présence d'une petite quantité d'un composé minéral : acide vanadique, uranique, tungstique ou molybdique. Le réactif à l'acide sulfovanadique est celui qui a été le plus souvent employé (1). Avec 1 cc. de ce réactif, on absorbe environ 60 fois ce volume d'éthylène, cette absorption est précédée d'une réduction du composé vanadique par le mercure en contact. Le grand intérêt que présente ce réactif réside dans la possibilité de son utilisation sur le mercure, alors que le réactif classique des éthyléniques, le brome, nécessite l'usage de la cuve à eau, ce qui n'est pas sans diminuer notablement la précision de l'analyse.

Ce qui reste après l'action successive de ces divers réactifs est formé par les hydrocarbures saturés, par les homologues du méthane : éthane (Éb. = — 93°), propane (Éb. = — 44°,5), isobutane (Éb. = — 10°,5). On ne peut ici faire appel à des séparations basées sur l'emploi de réactions chimiques ; la méthode eudiométrique devient insuffisante, lorsqu'il s'agit d'un mélange de plus de deux carbures, et encore est-il nécessaire, dans ce dernier cas, que la composition qualitative soit parfaitement connue. La méthode étudiée en collaboration avec M. Damiens, qui a fourni une solution satisfaisante de ce problème difficile, consiste en une distillation fractionnée des carbures d'hydrogène, préalablement condensés, en portions ne contenant plus que deux d'entre eux, parfaitement déterminés. L'analyse eudiométrique peut alors être utilisée sans indétermination.

Telle est dans ses grandes lignes, la méthode qui a été appliquée dans les recherches, dont les résultats font l'objet principal de cette conférence.

I. — *Mélanges gazeux résultant de l'action de l'eau sur les carbures métalliques.*

Dans le chapitre magistral, qu'il a écrit sur la chimie des carbures métalliques, Henri Moissan a montré qu'un certain nombre de ces composés donnaient sous l'action de l'eau, des mélanges gazeux très complexes. Les carbures d'uranium, de thorium, les carbures des métaux du groupe cérique et de ceux du groupe yttrique fournissent, en plus de carbures d'hydrogène solides ou liquides, des produits gazeux dans lesquels ce savant a reconnu et dosé : l'hydrogène, le méthane, l'éthylène et l'acétylène.

C'est à la suite d'une nouvelle étude du carbure d'uranium, qui m'a permis d'en préciser la formule, que j'ai été conduit à reprendre

(1) Le réactif sulfovanadique se prépare en chauffant jusqu'à dissolution complète, 1 gr. d'anhydride vanadique dans 100 gr. d'acide sulfurique à 66°.

l'examen de l'action de l'eau sur ce composé. Devant l'incertitude des premières déterminations effectuées, j'ai reconnu la nécessité de perfectionner les procédés d'analyse, et ce fut la première application de la méthode qui vient d'être exposée. Elle fut également employée pour l'analyse des produits gazeux résultant de la décomposition de l'eau par le carbure de thorium (1). Les résultats sont consignés dans le tableau I :

TABLEAU I.

	Carbure d'uranium. Numéros de l'échantillon			Carbure de thorium. Numéros de l'échantillon.	
	1	1	2	3	3
Durée de la réaction (en jours).	6,5	15	23	3	3,5
Volume gazeux (en cm^3) par gramme de carbure	35,65	34,97	32,09	55,30	56,20
Hydrogène..................	49,70	49,53	28,91	59,77	59,46
Méthane....................	14,15	11,81	19,79	3,09	3,16
Ethane	23,43	24,89	22,68	10,66	10,72
Propane	2,97	2,51	5,55	1,66	1,36
Butane.....................	0,90	0,62	4,73	0,83	0,86
Ethylène...................	2,18	2,34	1,36	2,71	2,85
Propylène et homologues....	5,34	5,79	11,43	6,72	6,37
Carbures acétyléniques......	1,33	2,51	2,55	15,16	15,22

Les mélanges gazeux sont beaucoup plus complexes que ne l'avaient laissé supposer les premières analyses. Le nouveau procédé analytique suivi a permis de reconnaître et de doser les homologues supérieurs du méthane et ceux de l'éthylène. On put établir avec certitude que l'action de l'eau fournit, pour un même échantillon, dans des opérations différentes, des quantités comparables de mélanges gazeux de composition très voisine. L'échantillon n° I correspondait à du carbure d'uranium fondu contenant, outre le carbone combiné exigé par la formule C^2Ur, 1,47 0/0 de graphite. L'échantillon n° 2 était exempt de graphite et titrait 91,6 0/0 d'uranium au lieu de 90,85, teneur du carbure pur. L'excès de métal semble être intervenu dans cette réaction lente, pour entraîner une hydrogénation plus complète des hydrocarbures. Ce fait est en accord avec la diminution de la proportion d'hydrogène libre et avec l'augmentation de celle des carbures d'hydrogène et surtout du méthane, du propane, du butane et du propylène. Dans les gaz provenant du carbure de thorium existe une quantité beaucoup plus grande de carbures acétyléniques.

(1) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1987.

De son côté, M. Damiens (1), reprenant l'étude des carbures des métaux du groupe cérique, a pu donner d'une façon certaine, la composition des mélanges gazeux dus à l'action de l'eau sur ces carbures, composition nettement différente de celle antérieurement admise par divers auteurs. L'examen comparé des données concernant le carbure de cérium est un bel exemple des divergences que l'insuffisance des méthodes imposait à des expérimentateurs dont l'habileté ne saurait être mise en doute (Tableau II).

TABLEAU II.

Composition du mélange gazeux, résultant de l'action de l'eau sur le carbure de cérium, d'après divers auteurs.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Acétylène	75,00	84,05	72,50	68,00
Ethylène	3,50	15,92	2,60	5,91
Méthane	21,50	»	»	0,00
Méthane et hydrogène	»	»	24,90	»
Hydrogène	»	»	»	13,40
Ethane	»	»	»	8,87
Propane	»	»	»	0,96
Butane	»	»	»	0,31

(1) H. MOISSAN, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 357.
(2) MUTHMANN, HOFER et WEISS, *Liebigs Ann.*, 1902, t. **320**, p. 260.
(3) DELÉPINE, Thèse d'agrégation. *Les carbures métalliques*, 1904.
(4) A. DAMIENS, *loc. cit.*

Le tableau III donne la composition des mélanges gazeux pour l'ensemble des carbures du groupe cérique, telle qu'elle résulte des déterminations de M. Damiens.

Aucun des mélanges gazeux ne renferme de méthane; au contraire, ses homologues supérieurs, non signalés, sont des termes constants. A côté de l'éthylène, le propylène a pu être caractérisé et dosé. Par d'autres analyses, M. Damiens a pu démontrer que la présence de tous ces constituants est constante, et que leur proportions relatives ne varient que dans des limites assez étroites. La présence de l'hydrogène et l'absence du méthane font plus aisément concevoir la formation de tous ces carbures par l'hydrogénation de l'acétylène qui reste toujours le terme le plus abondant.

(1) A. DAMIENS, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 214; *Ann. Chim. Phys.* (9), 1918, t. **10**, p. 137; Thèse Pharmacie, Paris, 1913.

TABLEAU III.

Composition des gaz dégagés par l'eau sur les carbures du groupe cérique.

	Carbure de cérium à 4 0/0 de graphite	Carbure de lanthane à 2,73 0/0 de graphite	Carbure de néodyme à 2,23 0/0 de graphite	Carbure de praséodyme à 1,61 0/0 de graphite	Carbure de samarium à 0,40 0/0 de graphite
	cc	cc	cc	cc	cc
Volume par gramme....	121,01	114,55	102,50	83,50	70,43
Hydrogène	13,40	10,02	12,61	6,79	5,07
Carbures acétyléniques.	68,00	67,19	67,82	72,16	71,12
Propylène et homologues	2,55	1,98	1,28	1,22	2,32
Ethylène	5,91	6,74	7,61	8,18	7,92
Ethane	8,87	12,48	8,41	10,68	12,19
Propane................	0,96	1,36	1,79	0,75	1,28
Butane.................	0,31	0,23	0,48	0,22	0,10

II. — *Analyse du gaz d'éclairage.*

Avec M. Damiens (1), nous avons fait l'application de cette méthode d'analyse au gaz d'éclairage. Elle a permis d'y reconnaître de façon certaine la présence des homologues supérieurs du méthane et d'en effectuer le dosage. Elle a conduit aussi à une évaluation plus précise de la teneur en oxyde de carbone. Le tableau ci-dessous établi par E. Czako (2), montre les progrès réalisés depuis un siècle dans la connaissance de la composition de cet important mélange gazeux (Tableau IV, page 496).

III. — *Analyse des gaz de fours à coke.*

Avec les gaz de fours à coke (3), autres mélanges gazeux industriels importants, les résultats suivants ont été obtenus : (Tableau V, page 497.)

La composition de ces gaz se différencie de celle du gaz d'éclairage par des proportions plus faibles d'hydrogène, ce qui correspond à des teneurs plus élevées en méthane. L'éthylène s'y rencontre également, mais ici la proportion est parfois moins forte que dans le gaz d'éclairage. Enfin le benzol n'existe qu'en très petite quantité. M. H. Le Chatelier (4) a fait observer que cette

(1) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 797.

(2) E. CZAKO, *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, n° 48, 22 novembre 1913.

(3) P. LEBEAU et A. DAMIENS, *C. R*, 1920, t. 171, p. 1385.

(4) H. LE CHATELIER, *C. R.*, 1920, t. 171, p. 1386.

Tableau IV.

Analyse des gaz d'éclairage à différentes époques.

Henry 1808		Henry 1825		Frankland 1851		Bunsen 1877		Ste-Claire-Deville		Lebeau-Damiens 1913	
H^2S	3,3			CO^2	0,28	CO^2	3,01	CO^2	1,84	CO^2	1,81
CO^2	3,2			C_nH_m	3,56	C^2H^4	2,55	C^2H^4	2,19	C^2H^4	2,12
C^2H^4	2,5	CO	10,25	O^2	0,44	C^3H^6	1,21	C^3H^6	0,97	C^3H^6	0,48
Gaz comb.	91,0	H^2	62,32	CO	7,40	C^6H^6	1,33	C^6H^6	1,14	C^2H^2	0,096
		CH^4	25,56	H^2	51,24	O^2	0,65	O^2	0,40	O^2	0,04
		N^2	1,62	CH^4	35,28	CO	8.88	CO	7,23	CO	5,66
				N^2	1,80	H^2	46,20	H^2	53,82	H^2	54,08
						CH^4	34,02	CH^4	31,41	CH^4	28,59
						N^2	2,15	N^2	1,0	C^2H^6	0,75
										C^3H^8	0,12
										C^4H^{10}	0,014
										N^2	3,17
										Benzine et reste	2,77

TABLEAU V.

Sur la composition de quelques gaz de fours à coke.

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Oxygène	0	0	0	0,69
Oxyde de carbone	7,39	6,41	6,87	6,39
Hydrogène	40,63	43,01	33,30	44,00
Azote	20,37	18,01	8,06	19,36
Absorbable par KOH(CO^2)	3,07	2,79	4,35	3,15
Méthane	25,63	27,04	41,34	23,57
Ethane	0,69	0,91	1,64	0,45
Propane	0,02	0,06	0,22	0,07
Carbures acétyléniques	0,06	0,07	0,09	0,07
Propylène et homologues	0,11	0,08	0,09	0,07
Ethylène	1,47	1,09	3,68	1,70
Non dosé (vapeur, eau, benzine)	0,56	0,53	0,36	0,48

teneur faible en benzol et quelquefois aussi en éthylène pouvait être attribuée à une combustion due à la pénétration de l'air dans les chambres de distillation. Cette pénétration de l'air conduit aussi à une teneur plus élevée en azote.

IV. — *Analyses des mélanges gazeux dégagés à diverses températures par les combustibles solides sous l'action de la chaleur et du vide.*

Les recherches que je poursuis actuellement sur cette question ont été entreprises en novembre 1922, à la suite d'une demande, qui m'avait été faite par M. Royer, directeur de la Société Houillère du Nord d'Alais, d'examiner la nature des matières volatiles des anthracites de Saint-Martin-de-Valgalgues. Ces charbons contenant environ 10 0/0 de matières volatiles se comportaient dans les gazogènes et dans les installations de combustion de charbon pulvérisé, comme des anthracites véritables à 4 ou 5 0/0 de matières volatiles, contrairement à ce qui s'observe le plus souvent pour des charbons anthraciteux de composition *a priori* comparable. L'explication de cette anomalie m'a paru immédiatement susceptible d'être attribuable à la présence dans ces matières volatiles d'une forte proportion de produits gazeux. Les premiers résultats obtenus m'ont engagé à étendre cette étude aux autres combustibles et à établir une méthode expérimentale unique autorisant la comparaison des résultats ainsi acquis. Cette méthode, à laquelle nous avons donné le nom de : Fractionnement thermique des gaz de carbonisation des combustibles solides, a déjà été appliquée à l'étude d'une cinquantaine de ces produits. Elle me paraît ainsi

avoir acquis son droit à l'existence et je vous la décrirai aussi brièvement que possible.

Un gramme du combustible à étudier est placé au fond d'un tube de quartz transparent fermé à l'une de ses extrémités, d'un diamètre de 6 à 7 mm. et d'une longueur de 20 cm. Par son extrémité ouverte le tube de quartz est relié à un système condenseur, en communication lui-même avec une trompe à mercure servant à faire le vide dans l'appareil et à recueillir les gaz. Le tube de quartz est chauffé sur 2/3 de sa longueur au moyen d'un four électrique à résistance de platine, dont la température est donnée par un couple thermo-électrique de H. Le Chatelier (*fig.* 2).

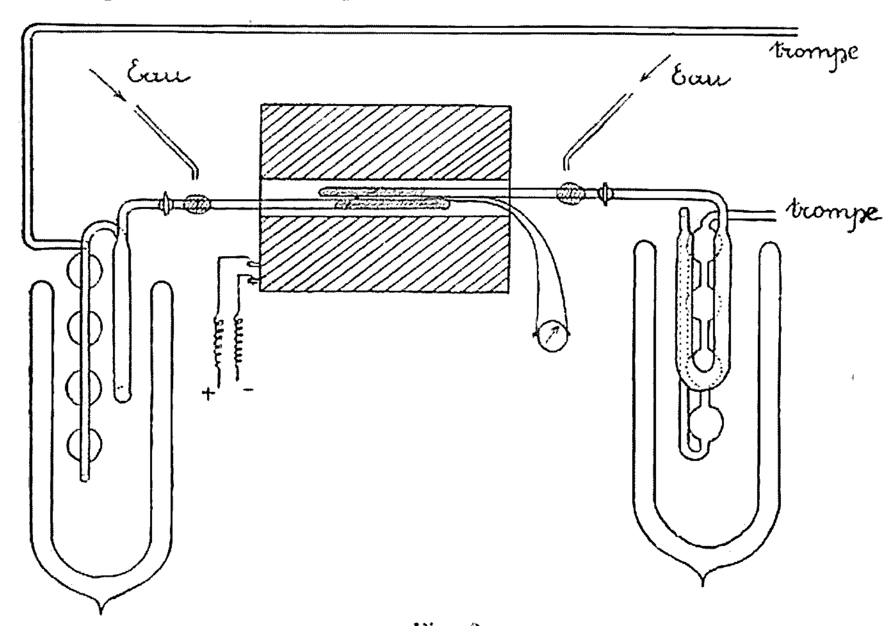


Fig. 2.
Appareil pour le fractionnement thermique des combustibles.

Un tel dispositif permet de chauffer la substance à étudier à une température déterminée et de procéder à l'extraction des produits gazeux formés, en retenant à l'aide du condenseur les produits dont la liquéfaction peut être réalisée utilement.

Il est difficile, et au moins toujours très long, d'extraire d'une façon complète les gaz résultant de la carbonisation d'un combustible solide pour des températures, qu'il est pratiquement utile de choisir en nombre suffisant, pour caractériser l'allure d'un tel dégagement gazeux. J'ai pensé qu'en chauffant pendant une heure un combustible donné, à des températures croissant par bonds de 100 degrés et en procédant à l'extraction séparée des gaz dégagés durant chaque intervalle de température ainsi défini, on aurait une représentation caractéristique de la carbonisation au point de vue de la production des gaz. Il a été facilement acquis que la durée d'une heure admise pour chaque chauffe partielle correspondait bien au départ de la plus grande partie des gaz se dégageant à la

température considérée. Ainsi, pour une température où la gazéification est particulièrement active, on a pu constater qu'en prolongeant la chauffe pendant un quart d'heure le volume de gaz recueilli atteint rarement le 1/10e du volume extrait pendant l'heure précédente. Pour les basses températures, l'arrêt du dégagement gazeux après une heure est pratiquement obtenu.

Pour éviter une complication analytique inutile, le système

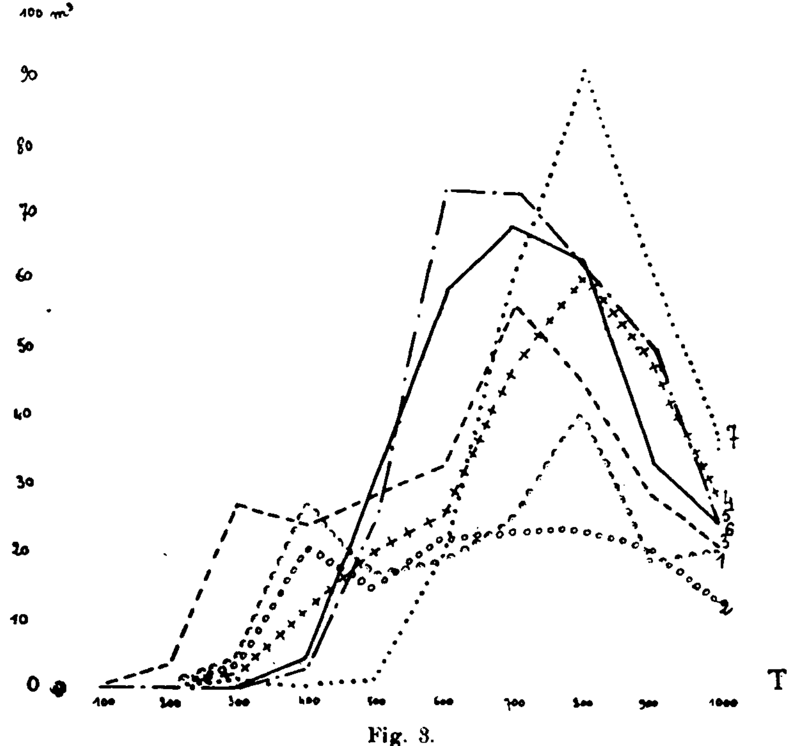


Fig. 8.

Gaz dégagés en m³ par tonne.

1. Bois de chêne.
2. Bois de pin des Landes.
3. Tourbe du Gers.
4. Lignite de Saint-Paulet-du-Caisson.
5. Houille de la Sarre (Altenwald gras).
6. Houille de la Sarre (Griesborn maigre).
7. Anthracite du Pays de Galles.

condenseur placé à la suite du tube de quartz est maintenu à la température de — 80° par un mélange de neige carbonique et d'acétone. A cette température tous les goudrons entraînés, les produits légers, l'eau, la plus grande partie de l'ammoniac, une partie de l'hydrogène sulfuré sont retenus.

On commence par extraire à la température du laboratoire, l'air contenu dans l'appareil. Cet air renferme parfois une petite quan-

tité d'acide carbonique que le combustible abandonne dans ces conditions. Le vide étant obtenu, on élève la température à 100°, on la maintient une heure, en ayant soin d'atteindre cette température dans le premier 1/4 d'heure. On a soin de procéder de même pour chaque nouveau saut de 100° réalisé dans la suite de

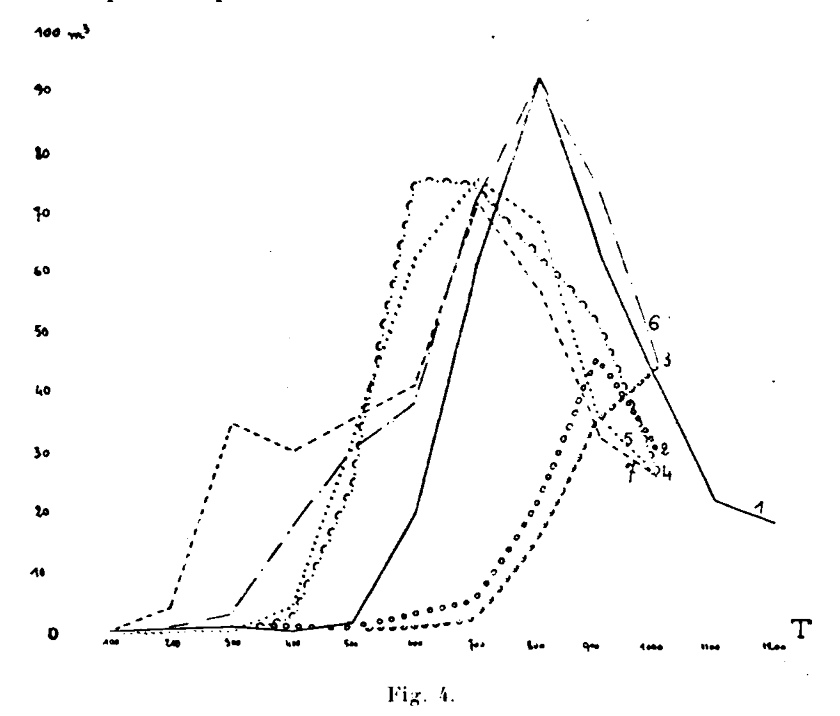


Fig. 4.

Volumes gazeux en m³ par tonne dégagés dans le vide et à température croissante par les divers combustibles solides (Déduction faite des cendres et de l'humidité).

1. Anthracite du Pays de Galles.
2. — de la Mure (1891).
3. — — (1923).
4. Houille de la Sarre (Griesborn maigre).
5. — — (Altenwald gras).
6. Lignite de Saint-Paulet-du-Caisson (Gard).
7. Tourbe du Gers.

l'opération. On arrive ainsi par étapes successives jusqu'à 1000°. Exceptionnellement le fractionnement a été poussé à 1200°.

Les volumes gazeux correspondant à chaque température sont mesurés et soumis à l'analyse. On peut, à l'aide de ces données, construire une courbe représentative du fractionnement thermique pour chaque combustible et, à l'aide des données analytiques, pour chaque constituant important des mélanges gazeux. Dans ces courbes on a porté en abcisses les températures et en

ordonnées les volumes gazeux recueillis. Ces volumes gazeux sont exprimés en mètres cubes par tonne.

La figure 3 (p. 499) représente quelques courbes correspondant à des combustibles types.

De l'examen de ces courbes, il ressort que, malgré les faibles quantités de matières employées, les déterminations conduisent à des courbes caractéristiques du produit examiné. A chaque combustible correspond une courbe d'allure bien spéciale. La répartition des maxima de dégagement permet une remarque intéressante : les courbes de l'anthracite et du lignite ont leur maximum très net à 800°, alors que pour la houille et la tourbe il se trouve à 600-700°. Une ressemblance tout au moins curieuse apparaît entre la courbe du bois de chêne et celles de l'anthracite et du lignite d'une part, et entre celle du bois de pin avec celles de la tourbe et de la houille d'autre part.

Les courbes établies en déduisant l'humidité et les cendres accentuent encore ces rapprochements (*fig.* 4).

TABLEAU VI.

	Volume extrait par tonne		Matières volatiles	Humidité	Cendres
	à 1000°	à 1200°			
Bois de chêne	170,345			9,70	0,20
Bois de pin	142,130			14,10	0,16
Tourbe du Gers*	266,100		48,12	8,58	13,01
Lignite de Montferrat*	228,270		25,14	19,84	13,91
Lignite de St-Paulet-du-Caisson*	242,070		32,60	21,13	13,71
Altenwald gras*	309,400		32,60	0,97	1,72
Griesborn maigre*	280,700		35,28	4,52	5,07
Anthracites de Saint-Martin-de-Valgalgues (Gard) :					
Couche Mi	295,910	353,910	8,40	0,82	1,84
Grande couche	285,500	328,100	8,90	1,40	6,74
Couche Jeanne	260,740	320,600	9,00	1,10	3,66
Fines de qualité moyenne	301,980		8,50	0,82	11,20
Fines de dégagement	257,650	292,520	9,00	0,77	20,14
Anthracites de la Mure : 1923*	100,574		2,43	4,92	2,04
— — : 1891*	92,458		5,14	4,70	8,68
Anthracite du Pays de Galles*	278,065	318,595	7,72	0,75	1,47

NOTA. — Les analyses des combustibles dont le nom est suivi d'un astérisque nous ont été communiquées par M. Malher.

Si maintenant nous totalisons les volumes des diverses portions du fractionnement, les nombres obtenus montrent que les volumes des gaz fournis par les combustibles étudiés ne sont nullement en rapport avec leur teneur en matières volatiles. Les anthracites, par exemple, donnent des volumes gazeux du même ordre de grandeur que ceux provenant des houilles. Des produits particulièrement pauvres en matières volatiles, comme les anthracites, peuvent donc dégager pendant leur carbonisation des volumes gazeux du même

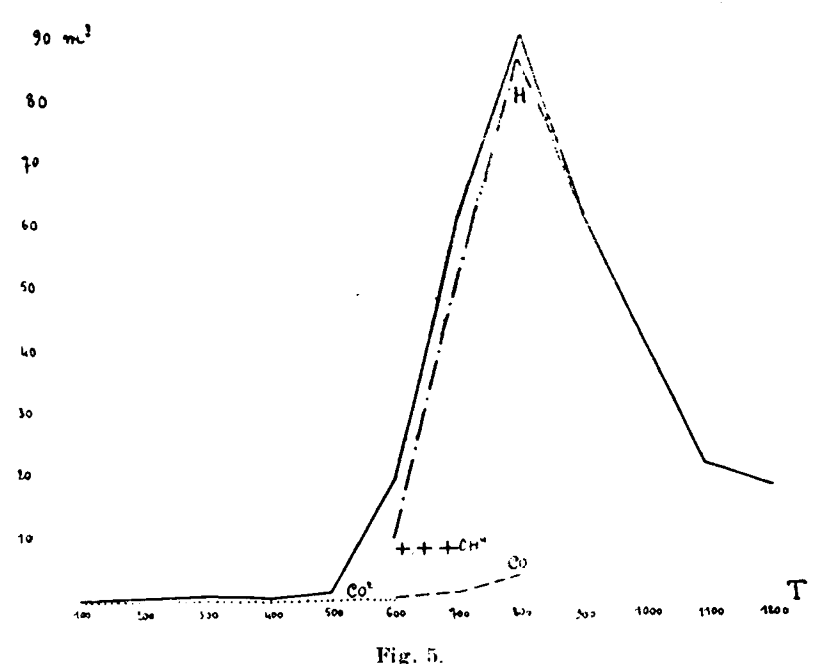


Fig. 5.
Anthracite du Pays de Galles.

ordre de grandeur et même supérieurs à ceux que donneraient dans les mêmes conditions des houilles grasses.

Dans le tableau VI figurent deux anthracites de La Mure qui se comportent de façon différente. Leur teneur en matières volatiles est d'ailleurs beaucoup plus faible, mais en outre leurs courbes de fractionnement présentent une allure distincte, nous reviendrons plus tard sur cette particularité.

Il serait imprudent de tirer des conclusions de l'examen de quelques combustibles et toute généralisation serait prématurée, mais les expériences déjà assez nombreuses que nous avons faites conservent à ces courbes une réelle signification.

Avant de vous parler des résultats concernant des ensembles de combustibles groupés selon les classifications habituelles, je reviendrai à l'application de la méthode d'analyse des gaz à la détermination des constituants de ces mélanges gazeux extraits

au cours des fractionnements. J'examinerai successivement les mélanges fournis par l'anthracite, la houille, le lignite, la tourbe, le bois de chêne et le bois de pin.

L'étude de la composition des gaz dégagés aux diverses étapes du fractionnement thermique de la carbonisation présente un grand intérêt, elle peut, en effet, fournir d'utiles indications pour l'utilisation rationnelle des combustibles.

Cet anthracite du Pays de Galles qui constitue un type bien connu de combustible, combustible riche, à 1,03 0/0 de cendres et 7,16 0/0 de matières volatiles, donne à 1000° un total de 278^{m3},065 de gaz et 318^{m3},595 si l'on poursuit la chauffe jusqu'à 1200°. Le principal constituant gazeux du mélange produit est l'hydrogène et cela dans une proportion telle, que l'on peut considérer un semblable charbon comme une source intéressante d'hydrogène. Les 278^{m3},065 de gaz extrait à 1000° contiennent 250 mètres cubes d'hydrogène, soit 90 0/0.

A 700°	on retire	50^{m3},78	titrant	83,72 0/0
— 800	—	86,67	—	95,57
— 900	—	61,32	d'hydrogène pur	
— 1000	—	41,73	—	—

L'oxyde de carbone disparaît entre 800° et 900° (*fig*. 5). L'hydrogène recueilli à 900° ne donne pas d'anhydride carbonique décelable à l'eau de baryte dans la combustion eudiométrique. Le méthane est le seul carbure d'hydrogène qui ait pu être caractérisé et son dégagement est seulement de 16 à 17 mètres cubes par tonne. On le recueille surtout à 600° et à 700°.

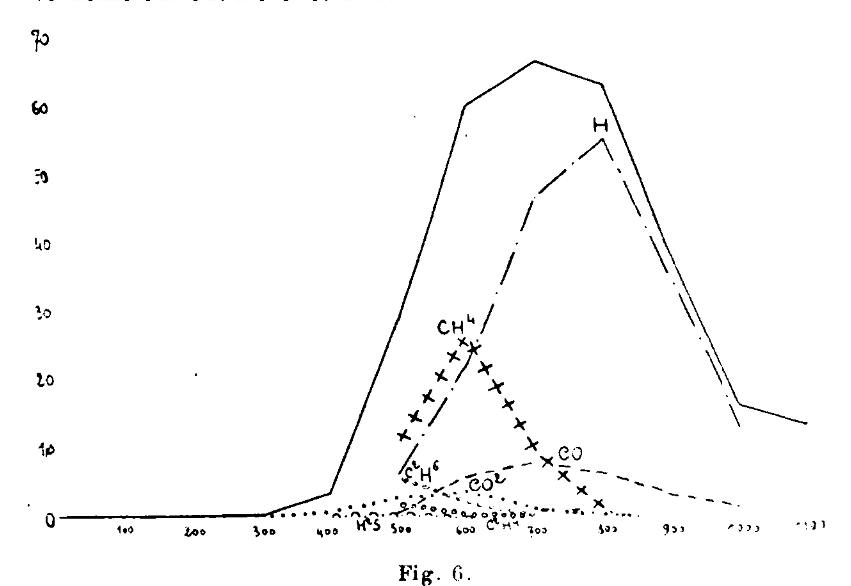


Fig. 6.

Houille. — Bassin du Pas-de-Calais : Bruay.

La houille de Bruay (Bassin du Pas-de-Calais) examinée provient d'un échantillon moyen remis par la Société du Gaz de Paris. Sa teneur en matières volatiles est de 38,40 0/0. L'ensemble des courbes représentées ci-dessus (*fig.* 6) est bien caractéristique de ce genre de combustibles. Le volume gazeux total extrait jusqu'à 1000° est de 278^{m3},25 par tonne, à 1100° il atteint 291^{m3},95 restant encore inférieur au volume gazeux fourni dans les mêmes conditions par l'anthracite du Pays de Galles.

L'hydrogène est encore le principal constituant en volume du mélange gazeux. La quantité totale extraite à 1000° est de 177^{m3},60 soit 63,8 0/0 en volume, soit 14^{kg},21 pour une tonne. Le méthane dont le maximum de dégagement est à 600°, vient ensuite avec un volume de 48^{m3},45, soit 17,4 0/0. Pour l'oxyde de carbone, maximum à 700° avec un volume total de 26^{m3},36 par tonne soit 9,5 0/0. On peut remarquer ici que dans ce mode de carbonisation qui se rapproche de ce que l'on a appelé la carbonisation à basse température, le mélange gazeux résultant d'une houille à gaz est beaucoup plus riche en hydrogène que le gaz d'éclairage et plus pauvre en méthane. La teneur en oxyde de carbone est plus élevée.

La courbe suivante (*fig.* 7) représente le fractionnement thermique d'un lignite de Saint-Paulet-du-Caisson (Gard).

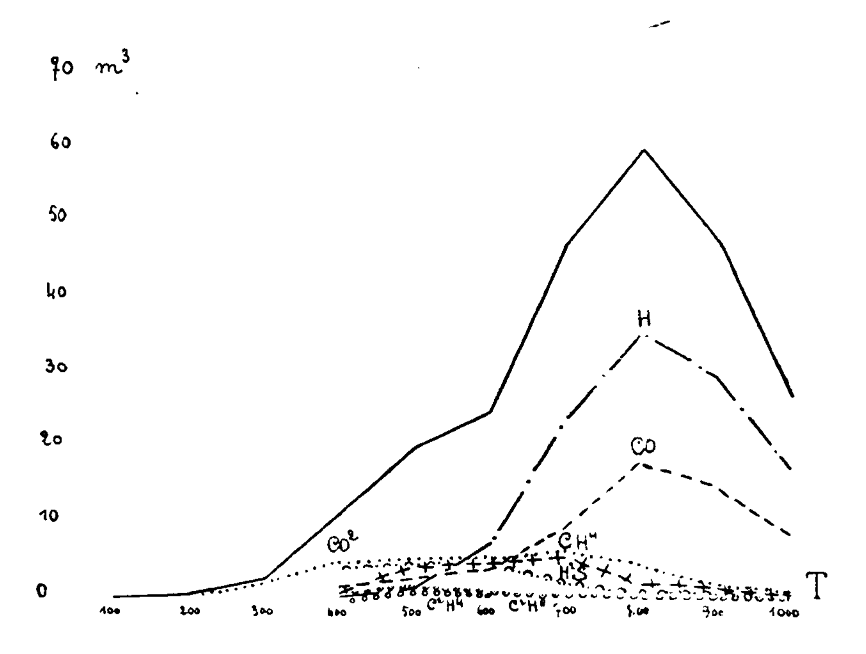


Fig 7.

Lignite. — Saint-Paulet-du-Caisson (Gard).

Le mélange gazeux total dégagé jusqu'à 1000° est de 242^{m3},07 pour une tonne se répartissant ainsi :

Hydrogène	113,96
CO^2	29,93
CO	57,38
CH^4	18,81
C^2H^6 et C^3H^8	2,76
C^2H^4	2,81
H^2S	16,11
Indéterminés	0,31
Total	242,07

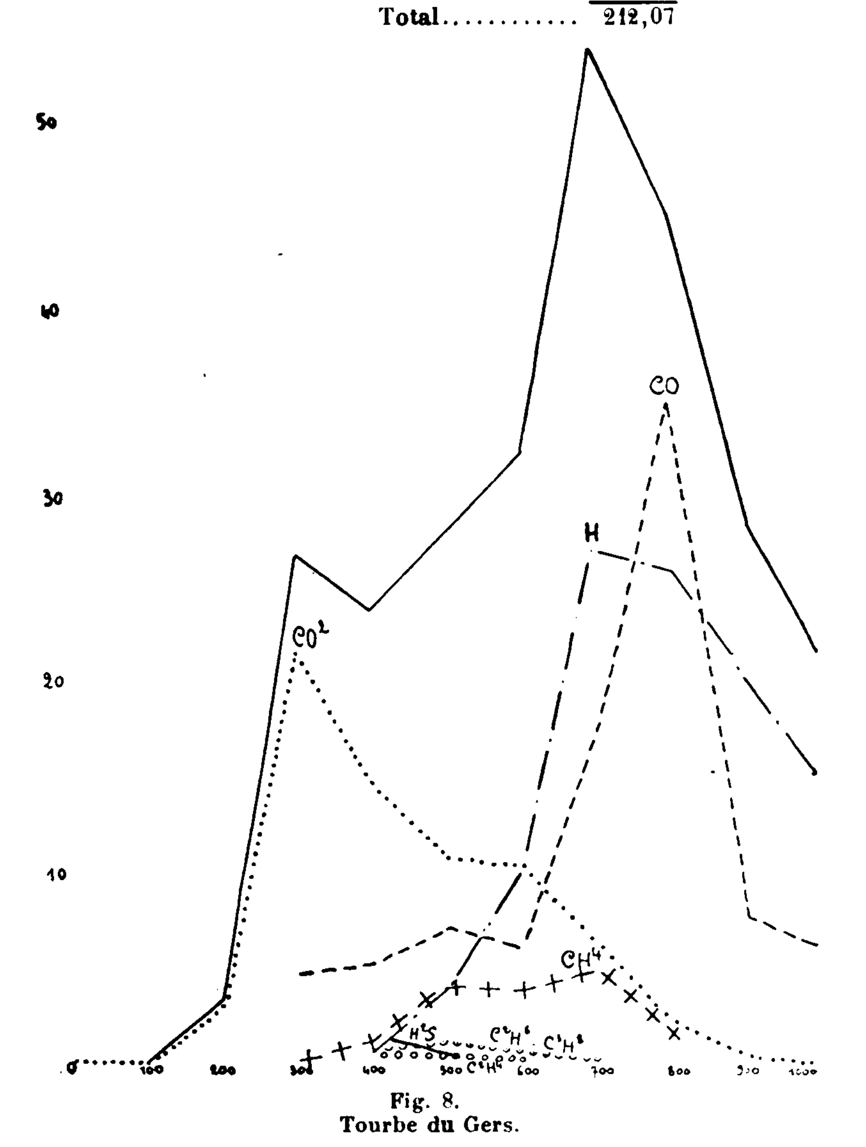


Fig. 8.
Tourbe du Gers.

La tourbe du Gers est le seul échantillon de cette classe de combustibles que nous ayons étudié jusqu'ici (*fig.* 8). Son fractionnement fait apparaître une forte proportion d'oxyde de carbone dont le maximum de dégagement se place à 800°. La formation d'acide carbonique est d'ailleurs très abondante aux basses températures avec un maximum très net à 300°.

Le mélange gazeux total dont le volume à 1000° est de 271^{m3},64, est constitué ainsi :

H	93,47
CO	86,85
CH^4	15,34
C^2H^6 et C^3H^8	2,56
CH^4	1,66
CO^2	70,39
H^2S	1,37

En raison du grand nombre de variétés de tourbes, on ne sau-

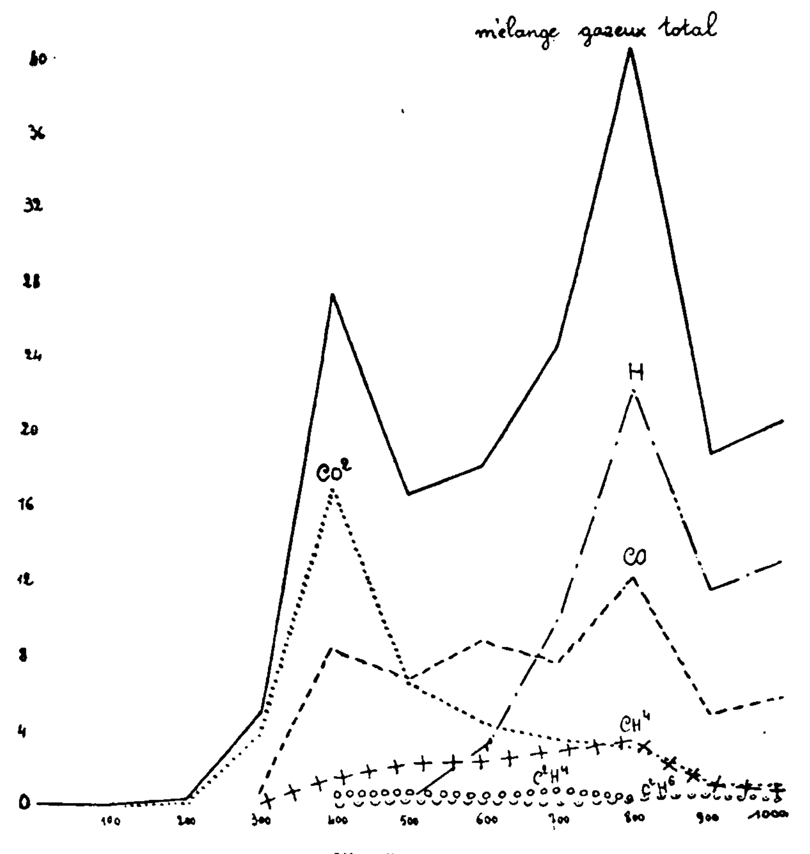


Fig. 9.
Bois de chêne.

rait ici tirer aucune indication présentant un caractère général.

Parmi les combustibles solides contemporains, nous n'avons encore pu étudier que le bois de chêne et le bois de pin des Landes. Leur fractionnement thermique est représenté par les figures 9 et 10.

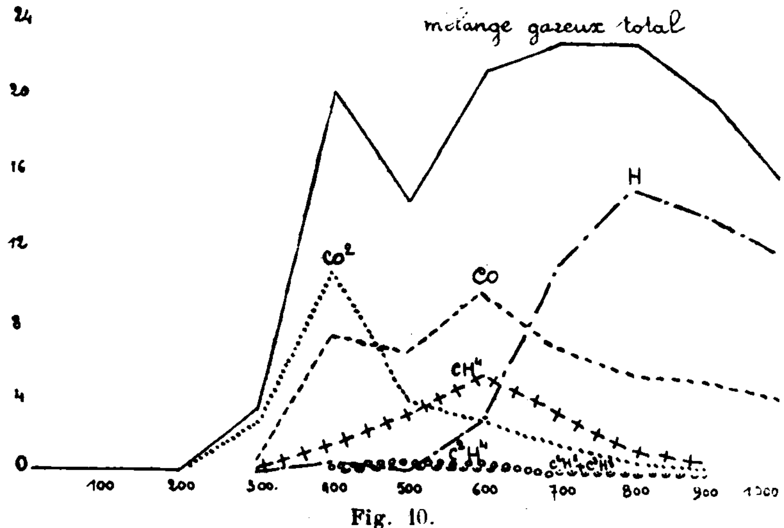


Fig. 10.
Bois de pin des Landes.

Les volumes des gaz dégagés jusqu'à 1000° par tonne et leur composition sont donnés dans le tableau VII :

TABLEAU VII.

	Bois de Chêne	Bois de Pin
	m³	m³
H	59,60	55,57
CO	54,41	45,76
CH^4	11,64	15,38
CO^2	34,18	23,04
C^2H^6 et C^3H^8	1,09	1,00
C^2H^4	1,69	1,32
Non dosés	7,74	0,01
Vol. à 1000°	170,35	142,08

Ce fractionnement thermique, appliqué à la cellulose, a permis quelques observations intéressantes, sur lesquelles il serait prématuré de parler ici, mais qui me font bien augurer des enseignements que ce procédé d'étude des pyrogénations est susceptible de fournir.

Il me reste maintenant à vous montrer l'application de ce procédé de fractionnement thermique dans un même groupe de com-

bustibles. Cette étude a été faite sur un nombre suffisant d'anthracites et de houilles pour qu'il me soit possible d'en exposer les premiers résultats.

Nous avons étudié, outre un anthracite du Pays de Galles, six échantillons d'anthracite de la région d'Alais, deux anthracites de La Mure, un anthracite des mines de Sainte-Agnès-Laval (Isère) et trois autres échantillons d'anthracites de Savoie.

Ces combustibles forment deux sous-groupes bien distincts : les sept premiers donnant de 8 à 10 0/0 de matières volatiles sont comparables à celui dont j'ai déjà donné la courbe de fractionnement, l'anthracite du Pays de Galles. Pour tous ces charbons (*fig.* 11) le départ des gaz ne s'effectue véritablement qu'à partir de 500°. Le maximum du dégagement est dans tous les cas à 800°. Les volumes gazeux totaux extraits jusqu'à 1000° sout toujours très voisins et déduction faite des cendres atteignent au moins 300 mètres cubes à la tonne. Leur teneur en hydrogène est d'environ 90 0/0 correspondant à 25 kg. par tonne, fournissant une source véritablement importante de ce gaz en vue de la synthèse de l'ammoniac.

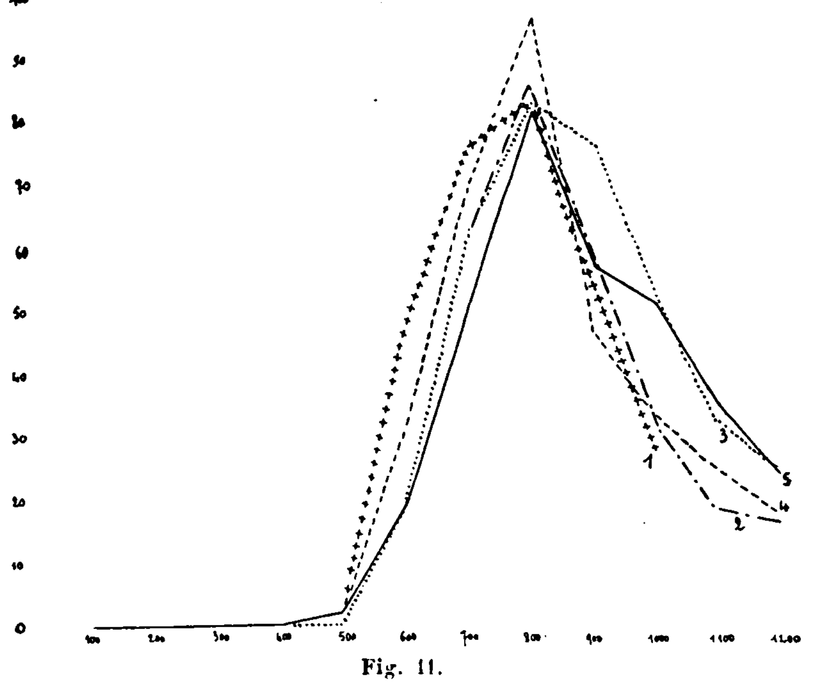


Fig. 11.

Gaz dégagés sous l'action de la chaleur et du vide par les anthracites d'Alais.

1. Fines, qualité moyenne.
2. Fines de dégagement.
3. Couche Mi.
4. Grande Couche.
5. Couche Jeanne.

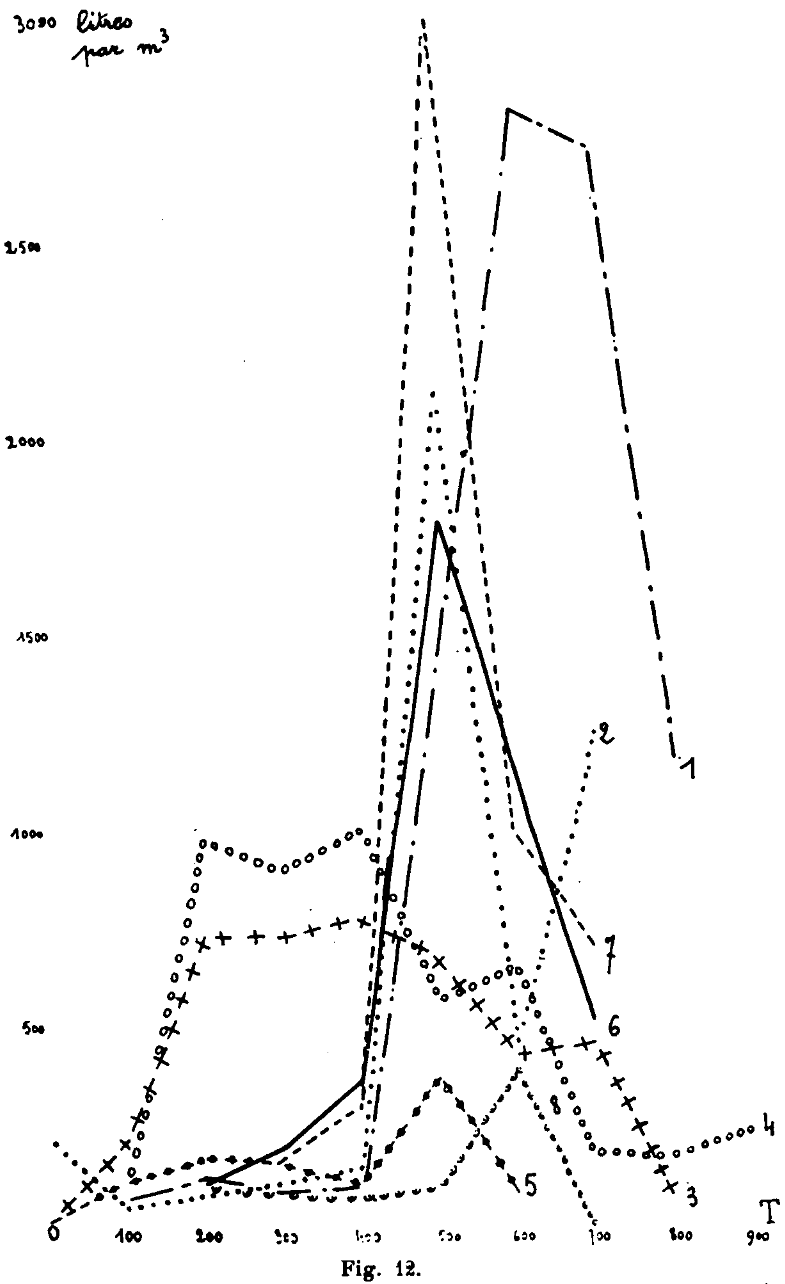


Fig. 12.

CO^2 en litres par m^3 dégagés par toune à diverses températures.

1. Anthracité d'Alais (fines qualité moyenne).
2. — — (fines de dégagement).
3. — de la Mure (1921).
4. — — (1891).
5. — du Pays de Galles.

La façon dont se comportent ces anthracites dans les gazogènes s'explique par le fait que leurs matières volatiles sont en grande partie constituées par des gaz et surtout par de l'hydrogène.

Le deuxième sous-groupe, qui comprend tous les autres échantillons, est caractérisé par de faibles teneurs en matières volatiles,

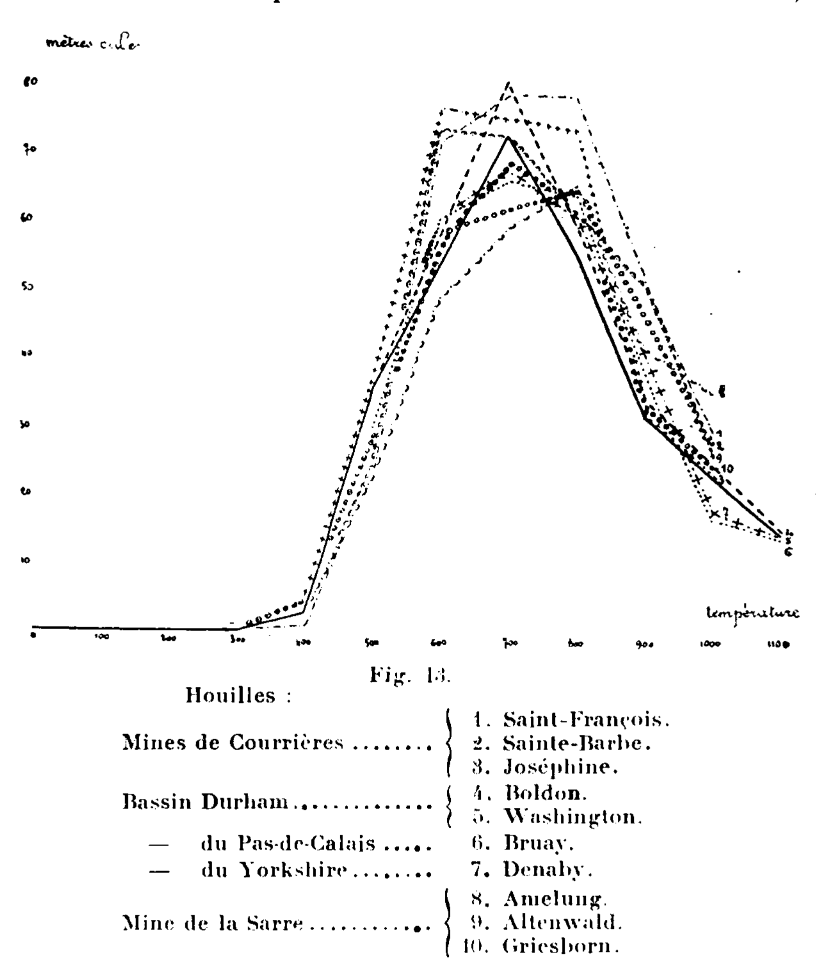


Fig. 13.

Houilles :

Mines de Courrières	1. Saint-François. 2. Sainte-Barbe. 3. Joséphine.
Bassin Durham	4. Boldon. 5. Washington.
— du Pas-de-Calais	6. Bruay.
— du Yorkshire	7. Denaby.
Mine de la Sarre	8. Amelung. 9. Altenwald. 10. Griesborn.

auxquelles correspondent des dégagements gazeux relativement faibles allant de 30 à 130 mètres cubes à la tonne. L'hydrogène reste le constituant principal mais il est moins pur et mélangé d'oxyde de carbone.

Ces anthracites, qui semblent avoir subi une sorte de cokéfaction naturelle, perdent leurs gaz à plus haute température. La production de gaz ne s'effectue véritablement qu'à 700° et les maxima pour 4 échantillons sur 6 s'observent à 1000° avec un ralentissement très faible du dégagement même à 1200°.

Avant de passer à l'étude du groupe des houilles, je voudrais retenir encore quelques instants votre attention sur les indications qui peuvent être données par les variations, qui se produisent dans le dégagement de certains constituants des mélanges gazeux, lorsque ce dernier est en relation avec une particularité géologique caractéristique de certains gisements. On sait que parmi les charbons des mines de Saint-Martin-de-Valgalgues, il en est qui, au cours même de l'exploitation, donnent des dégagements spontanés de gaz carbonique revêtant une allure explosive et capables de projeter des milliers de tonnes d'anthracite. L'examen des courbes

TABLEAU VIII.

Provenance des houilles	Matières volatiles 0/0	Cendres 0/0	Volume total du mélange gazeux extrait en m³ par tonne		Hydrogène total par tonne à 1000°	
			à 1000°	à 1100°	en m³	en kil.
1. Courrières : Saint-François	23,33	2,89	331,92		242,02	19,36
2. Courrières : Joséphine	31,61	2,56	321,88		207,43	16,59
3. Bassin de Durham : Washington	32,10	12,90	292,69	306,99	208,06	17,70
4. Courrières : Sainte-Barbe	32,92	2,26	284,97		190,07	15,05
5. Sarre : Altenwald	33,50	1,72	309,40		205,54	16,44
6. Bassin de Durham : Boldon	36,50	10,90	276,63	290,93	186,74	14,93
7. Bassin du Yorkshire : Denaby	37,40	3,50	281,23	295,63	183,60	14,68
8. Bassin du Pas-de-Calais : Bruay	38,40	16,59	278,25	291,95	177,60	14,21
9. Sarre : Amelung	38,64	2,31	276,57		164,62	13,17
10. Sarre : Griesborn	39,03	5,07	280,70		169,24	13,54

représentant le dégagement du gaz carbonique dans les anthracites provenant de diverses couches de ces mines permet de constater que le départ du gaz carbonique présente pour quelques échantillons une allure brusque avec un maximum très net à 500°. Grâce à M. Royer, directeur de la Société des Mines du Nord d'Alais qui s'intéresse à cette étude, nous espérons arriver à établir une relation utile entre cette particularité et le caractère explosif de ces dégagements de gaz carbonique. Une semblable étude pourrait être faite sur des houilles provenant de mines à grisou.

Les déterminations concernant les houilles ont porté sur dix échantillons moyens, qui m'ont été remis par la Société du gaz de Paris et par M. Mahler

Les courbes représentatives des fractionnements thermiques de ces divers charbons, ont un aspect à peu près uniforme (*fig.* 13).

Le dégagement gazeux devient ici sensible dès 400°. Les maxima dont les volumes vont de 65 à 80 mètres cubes à la tonne sont le plus souvent à 700° et parfois moins bien dessinés de 600 à 800°. Au delà de ces températures, les courbes sont rapidement descendantes et à 1000°, les volumes gazeux ont comme limites extrêmes 17 et 35 mètres cubes. Pour 4 échantillons dont le fractionnement thermique a été poussé jusqu'à 1100°, les volumes gazeux sont devenus très voisins et compris entre 13 et 14 mètres cubes.

Dans les tableaux VIII et IX qui résument nos résultats, les

TABLEAU IX.

Composition des mélanges gazeux totaux extraits jusqu'à 1000° en mètres cubes par tonne.

Nos d'ordre	H	CO	CH^4	C^2H^6 C^3H^8	C^2H^4	CO^2	H^2S	Non dosé	Volume total
1....	242,02	18,09	59,21	7,25	1,95	2,64		0,75	331,92
2....	207,43	39,85	56.77	7,16	2,89	7,29	0,29	0,10	321,88
3....	186,11	14,86	51,02	8,32	2,25	2,59	1,22	2,32	292,69
4....	190,07	20,96	55,59	8,57	1,37	8,88	0,30	1,37	284,97
5....	205,55	24,30	61,57	10,88		4,86	2,00	0,24	309,40
6....	186,74	20,94	48,04	7,90	2,61	3,67	2,54	4,19	276,30
7....	184,60	23,87	51,35	8,63	2,42	5,27	1,98	4,10	281,23
8....	177,60	26,36	48,45	8,91	2,00	9,82	0,73	4,38	278,25
9....	164,62	39,28	50,32	6,80	2,57	8,39	0,52	4,07	276,57
10....	169,23	39,35	48,22	8,28		11,33	3,94	0,35	280,70

houilles sont inscrites dans un ordre correspondant à leur richesse croissante en matières volatiles, d'après les données numériques qui nous ont été fournies, soit par M. Mahler, soit par la Société du Gaz de Paris. Les proportions pour cent de matières volatiles sont exprimées, déduction faite des cendres et de l'humidité.

De l'examen de ces tableaux on peut déduire les conclusions suivantes :

Les volumes totaux des gaz extraits sont d'autant plus grands que les houilles sont moins riches en matières volatiles. Les teneurs en hydrogène de ces gaz sont d'autant plus fortes que les teneurs en matières volatiles sont plus faibles.

Le poids d'hydrogène fourni par une tonne de houille ainsi traitée est voisin de 15 kgr. alors que pour les anthracites (types Alais, Pays de Galles), il atteint en moyenne 25 kgr.

En ce qui concerne le dégagement des constituants il s'effectue sensiblement dans tous les cas comme pour la houille de Bruay.

L'hydrogène apparaît déjà vers 400°, pour atteindre un maximum à 700° (3 cas) ou à 800° (9 cas). Le dégagement ne s'annule pas à 1100°. La proportion d'hydrogène dans les gaz extraits à 800° a pour limite extrême 73 et 91 0/0. L'oxyde de carbone se dégage en même temps que l'hydrogène. Le maximum du dégagement s'est produit à 700° (9 cas) ou à 800° (3 cas).

Le méthane se forme vers 400°. Son départ atteint toujours un maximum très prononcé à 600°. Ses homologues : éthane et propane se rencontrent surtout dans les gaz recueillis à 500°.

Pour l'éthylène, le maximum du dégagement se produit à 500°. Ce carbure disparaît dans les gaz au-dessus de 600°. Cette constatation est particulièrement intéressante pour l'utilisation de l'éthylène, provenant des fours à coke, à la synthèse de l'alcool.

La présence de l'acide carbonique a été mise en évidence dans les gaz extraits à 100°, mais ce gaz se dégage surtout à 600°. Il n'a pas été retrouvé dans les gaz vers 700-800°.

Telles sont les quelques applications de l'analyse des mélanges gazeux dont je voulais vous entretenir.

Si je n'ai au cours de cet exposé cité aucun nom d'auteur pour la dernière partie de mon sujet, concernant l'analyse des gaz se formant dans la carbonisation des combustibles solides, ce n'est pas que je veuille laisser croire à l'originalité de mon travail. Il est bien difficile de faire quelque chose d'entièrement nouveau et d'ailleurs cela n'est pas toujours nécessaire.

Beaucoup de déterminations ont été faites, surtout dans ces dernières années, sur la composition des gaz résultant de la carbonisation des combustibles, mais il s'agit le plus souvent d'essais isolés exécutés pour apprécier la valeur d'une houille, d'une tourbe ou d'un lignite.

D'autres ont eu pour objet le perfectionnement d'une industrie, telles par exemple, les nombreuses analyses de gaz de houille faites par M. Emile Sainte-Claire Deville dans les laboratoires de la Société du Gaz de Paris.

Dans leurs recherches sur la carbonisation de la houille à basse température, A. Pictet et ses collaborateurs ont volontairement négligé les produits gazeux (1). Leo Viguon a fait une intéressante étude des gaz de carbonisation limitée à ceux provenant de la

(1) A. Pictet, *Ann. Chim.* (9), 1918, t. 10, p. 249.

carbonisation de la houille et sous la pression ordinaire (1).

Les recherches qui se rapprochent le plus de celles que j'ai entreprises et dont je m'excuse de n'avoir pris connaissance qu'après l'exécution de la plus grande partie de mon travail, sont celles que J. Burgess et R. V. Wheeler ont effectuées en Angleterre pour l'étude des phénomènes qui se produisent pendant la combustion explosive des mélanges d'air et de poussières fines de charbon (2).

Ils ont été conduits à rechercher comment les gaz se dégageaient pendant la chauffe d'un charbon à diverses températures. Leurs premiers essais faits à la pression ordinaire ont porté sur des houilles et sur un échantillon d'anthracite. Depuis ils ont étudié les produits gazeux provenant de la carbonisation d'une houille dans le vide jusqu'à 400°. Leurs conclusions se rapprochent beaucoup de celles auxquelles je suis moi-même arrivé pour ces mêmes combustibles et l'on ne saurait discuter de quelques divergences constatées avant d'avoir procédé à l'étude de charbons de même origine.

Mesdames, Messieurs,

Depuis que l'homme trouvant sur le sol un fragment de silex aux arêtes vives, sut en faire l'un des premiers outils de sa domination, il n'a cessé d'emprunter à la nature tout ce qui pouvait accroître ou son pouvoir ou son bien-être. L'emprunt a revêtu parfois l'aspect du pillage et souvent du gaspillage. Devant l'abondance des matériaux combustibles qu'il rencontrait à la surface du sol, il a pu par exemple longtemps user et abuser de ces richesses dont la végétation lui assurait dans une certaine mesure le renouvellement pour la production de la chaleur; mais l'art du feu, cet apanage de l'animal humain lui suggéra parfois de sages réflexions. Ce feu bienfaisant, ce feu producteur, dont l'utilisation domine le monde, est aussi un feu dévorant. Il lui fallut des arbres, puis des forêts. Sa voracité croissante devint effrayante et les cris d'alarme poussés il y a déjà plus d'un siècle et demi en face d'un déboisement menaçant ne furent calmés que par l'exploitation du bas de laine géologique, les mines de houille. Ces réserves jusque-là inconnues de l'enfant prodigue, ne lui semblent plus inépuisables. Il craint pour l'avenir. Sa prodigalité se change en avarice. Il ne veut plus rien perdre de la précieuse matière. Tout ce qui se rattache à cette préoccupation devient important.

C'est à ce titre que les recherches dont je viens de vous exposer les premiers résultats peuvent mériter quelque intérêt. Mon intention est de les poursuivre et de les étendre afin d'apporter ma modeste contribution à la solution des grands problèmes posés touchant cette question des combustibles, particulièrement intéressante au point de vue national.

(1) Léo Vignon, *Ann. Chim.* (9), 1920, t. **13**, p. 288.

(2) Burgess et Wheeler, *Journ. of. chem. Soc.*, 1910, t. **97**, p. 1917 et 1914, t. **105**, p. 131.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1923
PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. BLAISE, MEUNIER, LANDRIEU,
DELÉPINE, ***rapporteur,***
du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Continuant son ascension, notre budget vient d'atteindre le chiffre de 312.427 fr. 50, en progression de 50.227 fr. 92 sur l'année dernière. Ces résultats sont dus certainement au développement de notre *Bulletin* et de notre Société, parallèlement aux augmentations du coût de toutes choses.

Nous ne saurions, cependant, parler de prospérité parfaite, car la rançon de nos efforts pour maintenir notre *Bulletin* en valeur s'est manifestée cette année par un excédent des dépenses sur nos recettes de près de 20.000 fr., exactement 19.958 fr. 50. Nous pourrions, certes, procéder à un bilan avec excédent de recettes, mais ce serait en abandonnant la préparation et la publication de nos tables décennales pour lesquelles nous avons réservé 34.000 fr. cette année; ce serait une mauvaise opération qu'il faut éviter à tout prix, nous n'avons même que trop tardé, faute d'avoir mis à l'avance de côté les sommes nécessaires à l'impression de ces tables.

L'important concours de la Caisse des Recherches Scientifiques va heureusement nous permettre de réparer, en partie, ce retard; nous allons remettre à l'imprimeur les tables décennales de 1907-1916. Nous renouvelons ici notre appel aux souscripteurs, en faisant remarquer que le prix de 100 francs est infime en présence des avantages que procure la possession d'une table décennale.

La petitesse relative de notre déficit n'a été possible que grâce à des ressources exceptionnelles, parmi lesquelles il convient de signaler : 1° des subventions de l'État et de la Caisse des Recherches Scientifiques formant un total de 147.000 fr. ; 2° des recettes extraordinaires de 5.738 fr. 50, dont 3.500 fr. proviennent des dons de MM. G. André et Chuit, ainsi que de l'Union des Produits chimiques et du Syndicat des Produits pharmaceutiques. Nous remercions bien vivement ces généreux donateurs.

Ceci dit, nous allons développer l'exposé coutumier des différents articles des recettes et des dépenses.

Recettes. — Les différents facteurs sont :

1° Droits d'entrée et cotisations : 59.545 fr., en progression de 12.175 fr. sur 1922. Nous constatons ici une augmentation marquée, en rapport avec l'afflux considérable des nouveaux membres; c'est une promesse de plus-value sérieuse pour 1924, puisque nous avons porté les cotisations à 90 fr. à dater du 1er janvier dernier. Le Conseil a voulu ainsi montrer qu'il ne craignait pas d'imposer à ses membres un sacrifice important, en relevant leurs cotisations de 50 0/0 en moyenne sur le précédent tarif, et les portant à plus du triple du prix d'avant-guerre.

2° Compte du *Bulletin :* 46.097 fr. 90 en 1923, au lieu de 37.348 fr. 20 en 1922, soit 8.749 fr. 70 de plus. Une bonne partie de la plus-value (5.110 fr. 90) provient des abonnements, l'autre des ventes d'années et numéros divers (2.808 fr. 80), l'excédent pour les annonces n'étant que de 300 francs.

3° Intérêts et revenus disponibles : 21.614 fr. 70, en hausse de 799 fr. 32 sur l'an dernier, grâce surtout au placement d'une partie des réserves eu bons de la Défense nationale.

4° Subventions du Gouvernement et de la Caisse des Recherches Scientifiques : 147.000 fr. Ces sommes assurent notre documentation et la publication de nos tables; elles sont d'ailleurs largement absorbées.

5° Revenus des dons et legs à affectation spéciales : 7.853 fr., comme l'an dernier.

6° Recettes extraordinaires. Elles forment, cette année, un appoint de 9.738 fr. 50, dont 4.000 de rachats de cotisations, 2.238 fr. 50 de bénéfices sur remploi de titres sortis aux tirages et 3.500 fr. de dons sur lesquels nous avons déjà insisté.

Dépenses. — Elles ont suivi leur marche ascendante et nous ne pouvons malheureusement prévoir l'ère de leur régression.

C'est, comme toujours, le compte *Bulletin* qui en constitue l'élément principal. Il a atteint, en 1923, 250.914 fr. 45 contre 201.256 fr. en 1922, soit 49.658 fr. 45 de plus. Cette différence se reflétera certainement dans l'importance de notre périodique, accrue par la publication de nombreuses et intéressantes conférences et par une documentation de plus en plus nourrie. Il convient de remarquer que la rédaction n'entre que pour 5.205 fr. 20 dans l'augmentation en question, qui est surtout le fait de l'imprimeur et des marchands de papier. La majoration des frais d'expéditions des périodiques va certainement nous obérer durement.

Nos dépenses administratives sont passées de 13.844 fr. à 15.243 fr. 50, par suite d'augmentations variées, d'ailleurs plus que légitimes.

Réserves. — Notre compte de réserve s'est accru de 95.214 fr. 52 à 116.025 fr. 67, parce que nous y avons incorporé les sommes provenant du rachat des cotisations et celles que nous destinons aux tables décennales. Par ailleurs, il doit subir des modifications sur lesquelles nous insistons de nouveau.

En premier lieu, il faut transformer, immédiatement, en valeurs de portefeuille :

1° 26.000 francs de rachats de cotisations ;

2° 8.946 francs du legs Ancel;

3° 3.510 francs de la fondation Ch. Friedel; an total, 38.456 fr. à prélever sur les disponibilités du Comptoir d'Escompte. Il y aura lieu de retenir la capitalisation spéciale des 3.510 fr. de la fondation Ch. Friedel qui doivent s'ajouter au capital de cette fondation.

En second lieu, nous avons fait disparaître du compte réserve de lin 1922 16.266 fr. 51—29,98, soit 16.236 fr. 52, qui étaient à décompter pour solder les budgets de 1920, 1921 et 1922. Pour cela, nous les avons fait payer par les intérêts accumulés de la fondation Ch. Friédel qui atteignaient 28.436 fr. 56, fin décembre 1923. Il a été distribué 3.000 fr. de secours en 1923, de sorte qu'il reste encore à ce compte, pour 1924, 9.200 fr. 02, auxquels s'ajouterout d'ailleurs de nouveau 5.268 fr. en cours d'exercice. Les libérales dispositions de la donation autorisent une semblable utilisation.

Ces deux opérations déjà proposées l'an dernier, avec des chiffres naturellement un peu différents, n'ont pas été exécutées en 1923, eu raison de la transmission de notre trésorerie.

Nous espérons enfin, que la prospérité de la Société dans les années futures permettra de faire disparaître à son tour le déficit de 19.958 fr. 50 de cette année.

Budget prévisionnel. — Il a été sensiblement modifié.

D'une part, nous pensons que les recettes des cotisations et droits d'entrée atteindront 80.000 fr. et les abonnements 50.000 fr., en raison des élévations de prix rendues exécutoires pour 1924, soit 130.000 fr. pour ces deux articles, au lieu de 92.000 fr. réellement perçus en 1923. D'autre part, nous comptons sur 90.000 fr. du Gouvernement; par contre, nous aurons sans doute à regretter que le Ministère des Affaires étrangères ne maiutieune la suppression de la subvention de propagande qu'il nous avait allouée. Les recettes prévues forment ainsi un total de 219.800 fr.

Les dépenses pour le fonctionnement de nos bureaux, de nos séances, de nos conférences et de la rédaction se montant à 44.000 fr., il restera donc environ 205.000 fr. disponibles pour le *Bulletin* et sa table annuelle. Nous n'avons pas fait état de la subvention de la Caisse des Recherches Scientifiques qui devra figurer aussitôt aux dépenses pour les tables décennales.

La situation de la Société, pour être maintenue, nécessite l'aide qu'elle a sollicitée et obtenue. Nous pouvons ajouter, d'ailleurs, que la Société chimique justifie cette aide et qu'à l'heure actuelle elle présente dans ses séances, ses conférences, ses travaux originaux, sa documentation et ses tables le reflet d'une activité qui est tout à l'honneur de la Chimie française.

Portefeuille. — Pas de changement.

Nous vous proposons de ratifier les comptes ci-dessous et d'adresser à notre nouveau trésorier, M. Detœuf, vos plus chaleureux remerciements pour sa gestion dévouée des biens de la Société chimique.

DELÉPINE.

COMPTES DE L'EXERCICE 1923

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations 1923 et droits d'entrée		59 545 »
Rentes sur l'Etat et intérêts des obligations	10 536 75	
Rentes belges (Donation E. Solvay)	8 430 36	
Arrérages legs Adrian	2 000 »	
Arrérages Fondation Friedel	5 853 »	
Intérêts sur bons de la Défense nationale	2 100 »	
Intérêts sur compte-courant	547 59	
		29 467 70
Recettes diverses		620 »
Compte du Bulletin :		
Annonces	3 330 »	
Abonnements	33 267 90	
Ventes d'années et numéros divers	9 500 »	
Subvention pour extraits supplémentaires	99 000 »	
Subvention pour la table décennale 1907-1916	25 000 »	
Subvention Caisse des Recherches scientifiques	15 000 »	
Subvention Ministère Affaires étrangères	8 000 »	
		193 097 90

Recettes extraordinaires.

Rachat de cotisations	4 000 »	
Dons M. André	1 000 »	
— M. Chuit	500 »	
— Union des Produits chimiques	1 000 »	
— Syndicat des Fabricants de Produits pharmaceutiques	1 000 »	
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages	2 238 50	
		9 738 50
		292 469 10
Excédent des dépenses sur les recettes en 1923.		19 958 50
		312 427 60

DÉPENSES

Indemnité du Secrétaire général	1 500 »	
Appointements de l'Agent	4 000 »	
— du Bibliothécaire	1 000 »	
Loyer	2 102 »	
Contributions et assurances	280 80	
Service de la salle	361 »	
Conférence	600 »	
Réunion annuelle	277 50	
Gratifications diverses	640 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc	1 867 40	
Impressions diverses, circulaires, enveloppes, etc	713 »	
Cotisations Fédération nationale de Chimie	300 »	
Remboursement de jetons de présence	530 »	
Droits de garde des titres	361 90	
Reliure	181 30	
Frais divers	528 60	fr. c.
		15 243 50
Réserves pour prix Leblanc	250 »	
— — Schutzenberger	166 65	
— — Adrian	2 000 »	
— — Fondation Friedel :		
à distribuer	5 268 »	
à remployer	585 »	
— provenant rachat des cotisations	4 000 »	
		12 269 65
A reporter		27 513 15

			fr. c.
Report			27 513 15
Compte du Bulletin :			
Impression du *Bulletin* (facture Dupont) ..		143 794 30	
(Dont 60 247 fr. 40 pour documentation et 20 371 fr. 75 pour table annuelle.)			
Facture papeteries de Clairefontaine		36 111 50	
(Dont 21 840 fr. 25 pour documentation et table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins et tirés à part :			
Facture Dupont	10 955 35		
— Masson	7 268 05		
		18 223 40	
Abonnements aux périodiques...........		5 589 65	
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef........	10 000 »		
Bulletin (documentation).	29 720 60		
Tables	7 475 »		
		47 195 60	
Réserve pour tables décennales 1907-1916.		25 000 »	
Annuités — — 1917-1926.		9 000 »	
			284 914 45
			312 427 60

RÉSERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1922.	1923.	DISTRIBUÉ EN 1923.	SITUATION AU 31 DÉCEBRE 1923
Pour Tables décennales :				
20 obligations Chemins de fer P.L.M. (Non comprises dans le portefeuille.)				
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Solde en espèces.....	15 761 50	»	»	15 761 50
Pour prix Schutzenberger.	500 »	166 65	500 »	166 55
— Nicolas Leblanc.	250 »	250 »	»	500 »
— Adrian.........	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
Pour fondation Friedel :				
à distribuer..........	23 168 55	5 268 »	19 236 53	9 200 02
à remployer..........	2 925 »	585 »	»	3 510 »
Provenant du legs Ancel.	8 946 »	»	»	8 946 »
Annuités pour Tables décennales 1917-1926.....	11 400 »	9 000 »	»	20 400 »
Réserve pour Tables décennales 1907-1916......	25 000 »	25 000 »	»	50 000 »
Rachat des cotisatons....	22 000 »	4 000 »	»	26 000 »
	111 451 05	46 269 65	5 500 »	135 984 17
Excédents de dépenses en 1923..................	»	»	»	19 958 50
Montant des réserves au 31 décembre 1923.....				116 025 67

Cette somme est représentée par :

	fr. c.
Espèces en caisse....................	267 95
Somme disponible au C. N. E..........	65 757 72
Bons de la Défense nationale.........	50 000 »
	116 025 67

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1924

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	80 000	»
Rentes sur l'Etat et intérêts sur obligations	19 000	»
Arrérages legs Adrian	2 000	»
Arrérages fondation Charles Friedel	5 800	»
Abonnements Masson	50 000	»
Annonces	3 000	»
Subvention pour extraits supplémentaires	90 000	»
Total des recettes	249 800	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	1 500	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
— de l'Agent	4 000	»
— du Bibliothécaire	1 000	»
Loyer	2 100	»
Service de la salle	360	»
Contributions et assurances	600	»
Conférences	1 500	»
Gratifications diverses	800	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	2 500	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	3 000	»
Abonnements aux journaux	6 000	»
Droits de garde	400	»
Remboursement des jetons de présence	600	»
Reliure	1 000	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	300	»
Réserve pour le prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
Versement arrérages prix Adrian	2 000	»
Réserve pour fondation Charles Friedel	5 220	»
Réserve pour augmentation du capital de la fondation Charles Friedel	580	»
Total des dépenses	43 876	65
Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	205 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 MARS 1924.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. le professeur J. BARSILOVSKY, directeur du laboratoire de chimie minérale de l'Université de Kieff.

M. le professeur I. JEGOROFF, directeur du laboratoire de chimie technique de l'Université de Kieff.

M. André NARODETZKI, pharmacien de 1re classe, docteur en droit, 19, boulevard Bonne-Nouvelle, à Paris.

M. Jacques JOANNIS, docteur ès sciences, préparateur à la Faculté des Sciences, 2, rue du Potager, à Bourg la-Reine (Seine).

M. Max GÉLOSO, 9, rue des Petits-Hôtels, à Paris.

M. Raymond HAMET, 27, rue George-Sand, à Paris (XVIe).

M. Manuel Sanchez GUARDIOLA, D en Farmacia, chimiste adjoint du laboratoire municipal de Grenade (Espagne).

M. René LEMAITRE, fabricant de produits chimiques, 158, rue Saint-Jacques, à Paris.

M. DESCAMPS, assistant à l'Université de Bruxelles, 50, rue Gay-Lussac, à Paris.

M. Robert Fergus HUNTER, Royal College of Sciences, 25, Highbury News, Londres N. 5.

M. Lee Irvin SMITH, Ph. D., professeur assistant de chimie à l'Université de Minnesota.

M. Kinsuke KONDO, directeur de l'Institut de chimie alimentaire du ministère de l'agriculture, à Kyoto.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Léon KLEES, laboratoire de chimie organique de l'Université de Strasbourg ;

M. Claude DE LA LOMBARDIÈRE, laboratoire du pétrole de l'Université de Strasbourg ;

MM. B. C. MUKERJI, Paul EHRMANN, Robert TRUFFAULT, laboratoire de chimie organique de l'Université de Strasbourg ;

présentés par MM. H. GAULT et E. FOURNEAU ;

M. Jules GIRON, docteur en pharmacie de l'Université, 16, boulevard Ornano, Paris, présenté par MM. DELABY et DELÉPINE.

M. le Dr Ranque, laboratoire de biologie, 16, rue Dragon, à Marseille, présenté par MM. Fabre et Picon.

Le Père Henri Belval, 21, rue de Sèvres, à Paris, professeur de chimie biologique, à l'Université de Shang-Haï, présenté par MM. Ch. Moureu et H. Colin.

M. Albert Valdiguié, professeur agrégé à la Faculté de Médecine et de pharmacie, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, à Toulouse;

M. Fernand Caujolle, ingénieur-chimiste, préparateur adjoint à la Faculté de médecine et de pharmacie, 15, rue Riquet, à Toulouse;

présentés par MM. Mailhe et Aloy;

M. Pierre Bruylants, professeur de chimie générale à l'Université de Louvain, présenté par MM. Malengreau et R. Marquis.

M. Georges Wolff, ingénieur-chimiste I. C. L., 51, rue Victor-Hugo, à Creil (Oise), présenté par MM. Dornier et Pernot.

M. Jean-Louis-Michel Coirre, Dr en médecine et en pharmacie, 5, boulevard du Montparnasse, Paris, présenté par MM. Hérissey et Bougault.

M. le Dr Levene, 129 East 82nd Street à New-York City, présenté par MM. Ch. Moureu et Gallagher.

M. Albert Sigot, préparateur à la Faculté des Sciences, Institut de chimie, rue Gœthe, à Strasbourg, présenté par MM. P. Th. Muller et A. Haller.

Mlle P. Amagat, licenciée ès sciences, 74, rue Didot, Paris (XIVe), présentée par M. Haller et Mme Ramart.

M. Charles Jeanclaude, ingénieur-chimiste de l'École de chimie de Mulhouse; laboratoire de chimie organique du Collège de France;

M. Gérard Berchet, ingénieur-chimiste E. C. I. L., licencié ès sciences, laboratoire de chimie organique du Collège de France;

M. Louis Girard, licencié ès sciences, laboratoire de chimie organique du Collège de France;

M. Masanori Sato, docteur ès sciences de l'Université impériale de Kyushu; Central Laboratory, S. M. R. et CO., Dairen, Mandchourie;

M. A. Sherrill Houghton, bachelor of sciences, Massachusetts Institute of technology; chez Morgan Harjes, 14, place Vendôme à Paris;

présentés par MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse.

Deux plis cachetés ont été déposés, le 22 mars 1924, à la section de Strasbourg-Mulhouse, l'un par M. H. Gault, l'autre par MM. H. Gault et L. Boisselet.

M. le Président fait part de la mort de notre collègue E. Lambling, professeur à la Faculté de médecine de Lille. Il adresse à la famille les condoléances de la Société.

Aspects nouveaux du problème de la valence.

M. le professeur T. M. Lowry, de l'Université de Cambridge, continue l'exposition, commencée par lui dans la précédente confé-

rence, de ses vues sur la question de la valence. Il montre, en particulier, comment elles s'appliquent aux doubles liaisons conjuguées, à la constitution du benzène, au problème de la tautomérie.

Ces conférences seront publiées dans le *Bulletin.*

Remerciant le Conférencier, M. le Président lui remet la médaille Nicolas Leblanc.

Sur le phényl-éthinyl-diphénylcarbinol.

M. Charles MOUREU présente les observations suivantes :

Dans un mémoire récent (*Berichte*, t. **57**, p. 420, 1924), MM. Karl Ziegler et Karl Tripp ont annoncé que le corps fusible à 124-125°, précédemment obtenu par MM. Charles Moureu, Charles Dufraisse et Colin Mackall (*Bull. Soc. Chim.* [4], t. **33**, p. 934; 1923) en traitant le phényléthinyldiphényl-carbinol $C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(OH){<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$ par alcool méthylique et l'acide sulfurique, était l'éther méthylique de ce carbinol acétylénique. Nous étions déjà convaincus, lorsque parut le mémoire, que le corps en question était bien l'éther méthylique; c'est par scrupule scientifique, en raison des phénomènes d'isomérisation qui se produisent si souvent dans ce groupe, que nous avions tenu à ne pas l'affirmer sans être en mesure d'appuyer cette affirmation sur des preuves sérieuses. Nous avons cherché, vainement, de semblables preuves dans le mémoire de MM. Ziegler et Tripp, et nous sommes surpris de voir ces auteurs, qui n'étaient pas sur le sujet, mettre une telle précipitation à chercher à nous enlever le mérite de donner, nous-mêmes, la constitution du corps que nous avions trouvé. La surprise était d'autant plus légitime que nous avions annoncé que nous en poursuivions l'étude, et nous estimions que cela nous donnait tout le temps de développer les expériences. Si nous avions pensé différemment, il nous eût été facile de présenter, avant MM. Ziegler et Tripp, l'affirmation qu'ils ont produite au sujet de la constitution du corps en question, mais alors en apportant à son appui un faisceau de preuves. Ces preuves, les voici, en substance :

Travail fait en collaboration avec M. A. HAROLD BLATT.

1° Le corps fusible à 124° a été préparé par trois procédés différents, qui concourent à établir qu'il s'agit de l'éther méthylique : *a)* action de l'alcool méthylique sur le carbinol en présence d'acide sulfurique; *b)* action de l'iodure de méthyle sur le carbinol potassé; *c)* action du méthylate de sodium sur l'éther chlorhydrique du carbinol.

2° De façon très analogue, peuvent être préparés d'autres éthers-oxydes. L'éther éthylique fond à 51° et l'éther propylique à 42°.

3° On peut passer aisément de l'éther éthylique, par exemple, à l'éther méthylique, en traitant le premier par une solution d'acide sulfurique dans l'alcool méthylique.

4° Nos données thermochimiques, qui marquent très nettement

la transformation isomérique quand il s'agit du passage du carbinol à la phénylbenzalacétophénone. nous donnent, au contraire, l'assurance qu'il n'y a pas de transformation isomérique dans l'éthérification du carbinol.

D'autres expériences sont en cours.

M. Hippolyte MATSUREVITCH, de l'Université de Kieff, a envoyé un mémoire concernant la préparation des phénylsemicarbazones des cyclohexénones. Il obtient ces corps en faisant bouillir les semicarbazones ou les semicarbazides-semicarbazones des $\alpha.\beta$-cyclohexénones avec l'aniline.

Il a obtenu ainsi les phénylsemicarbazones : du méthyl-3-Δ_2-céto-R-hexène, crist. blancs F. (déc.) 173-174°; du diméthyl-3.5-Δ_2-céto-R-hexène, aig. F. (déc.) 191-192°; du méthyl-3-éthyl-5-Δ_2-céto-R-hexène, crist. F. (déc.) 168-169°; et du méthyl-3-isopropyl-5-Δ_2-céto-R-hexène, crist. F. (déc.) 152-153°.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 22 MARS 1923

Présidence de M. GUNTZ, *président.*

MM. BOURION et ROUYER étudient par la méthode ébullioscopique précédemment décrite la formation des sels doubles du Cl^2Hg avec les chlorures alcalins en solution aqueuse. Tenant compte de l'association partielle du Cl^2Hg (*C. R.*, t. **177**, p. 54; 1923), ils calculent la concentration de bichlorure à utiliser pour obtenir une solution équimoléculaire (en molécules simples) avec celle du chlorure alcalin.

Les sels doubles décelés par la méthode sont du type $Cl^2Hg, ClM = [HgCl^3]M$ (M = K, Am, Na), d'accord avec les résultats trouvés par M. Shibata (*Japanese Soc. of Chemistry*, 1922) par l'étude du spectre d'absorption dans l'ultra-violet des mélanges des solutions Cl^2Hg et ClM.

M. VAVON expose ses recherches sur l'hydrogénation des terpènes en présence de noir de platine. La théorie de l'empêchement stérique permet d'interpréter les résultats suivants : dans un mélange d'α et de β-pinène, le β-pinène s'hydrogène le premier; le limonène s'hydrogène en 2 temps, d'abord sur la double liaison extérieure et seulement après sur la double liaison du noyau; la carvone se comporte de même; enfin, tandis que l'hydrogénation est facile dans le cas de la menthone ou de la tétrahydrocarvone, elle est très difficile pour le camphre et encore plus pour la fenchone.

Un examen des formules attribuées à ces corps, montre que c'est

l'accumulation de radicaux au voisinage de la double liaison ou de la fonction cétone qui en rend l'hydrogénation plus difficile.

D'autre part, l'expérience montre que l'hydrogénation du camphre donne surtout de l'isobornéol, lequel s'éthérifie plus lentement que le bornéol. De même la menthone gauche donne en milieu neutre ou acide un menthol droit qui s'éthérifie plus lentement que le menthol ordinaire.

L'auteur développe quelques considérations qui permettent de relier ces faits à l'empêchement stérique et laissent supposer que les alcools ainsi obtenus sont les isomères *cis* (OH par rapport au groupement isopropyle). Des recherches sont poursuivies en vue de vérifier ce point.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU SAMEDI 1er MARS 1924

Présidence de M. DUFFOUR, *président.*

Bureau pour l'année 1924.

Président.........	MM.	DUFFOUR.
Vice-Présidents...		CLARENS, RABAUT.
Secrétaire.........		GAUDION.
Trésorier.........		BAILLAUD.

MM. ALOY et RODIER communiquent les résultats de leurs recherches sur l'origine de l'arsenic dans les eaux minérales. Ils ont essayé de préparer une eau synthétique analogue à l'eau naturelle de La Bourboule (source Choussy-Perrière) qui renferme 27 milligrammes d'arséniate de soude par litre.

En faisant agir systématiquement à diverses températures l'eau pure et l'eau artificielle de Choussy-Perrière sans arsenic sur l'arsenic natif, l'orpiment et le réalgar, ils ont obtenu des solutions arsenicales mais qui toutes renferment de l'arsenic trivalent sous forme d'arsénite. Au contraire l'action d'une eau bicarbonatée à 3 pour mille comme celle de La Bourboule sur le mispickel mobilise l'arsenic à l'état d'arséniate et donne lieu à la formation de bicarbonate de fer et de sulfate de soude qui sont des constituants normaux de l'eau minérale Choussy-Perrière.

Cette dernière provient donc très vraisemblablement de l'action d'une eau profonde déjà minéralisée sur un filon de mispickel.

Des considérations d'ordre géologique viennent à l'appui de cette hypothèse.

MM. ALOY et VALDIGUIÉ poursuivant leurs recherches sur le rôle catalyseur des métaux dans les phénomènes d'oxydation ont observé que l'acétate d'urane peut servir de vecteur d'oxygène

comme les sels de manganèse dans les expériences de Bertrand : En agitant mécaniquement pendant 24 heures une solution d'hydroquinone à 3·0/0 additionnée d'un dixième de son volume d'acétate d'urane à 1 0/0 il se forme un abondant précipité de quinhydrone. La solution d'hydroquinone soumise à la même agitation se colore simplement en rose.

Les auteurs ont cherché à rendre la réaction d'oxydation plus sensible en faisant intervenir un réactif accessoire qui provoque l'apparition d'une coloration. Ils utilisent le mélange (solution d'hydroquinone + NH^4Cl) qui se colore en rouge intense par action des oxydants. La matière colorante passe en rouge dans l'éther.

Ce réactif permet une étude très étendue des phénomènes d'oxydation. MM. Aloy et Valdiguié indiquent les résultats obtenus avec la série des métaux.

M. de Rey Pailhade rappelle que G. Hopkins, à qui la science est redevable de la découverte du tryptophane, a réussi à isoler des tissus vivants, un dipeptide d'acide glutamique et de cystéine. Ce corps qui a été nommé glutathione, possède les propriétés chimiques du philothion. Hopkins croit à l'identité de ces deux corps ; l'opinion de l'auteur est différente. Le glutathione imprègne les diverses matières de la cellule vivante avec une telle force et une telle pénétration que ses propriétés chimiques en sont modifiées. Le glutathione libre donne H^2S avec le soufre à 40° ; il colore en rouge magenta le nitroprussiate de sodium ammoniacal. Si le philathion et le glutathione se confondaient, on devrait constater les deux réactions, il n'en est pas toujours ainsi. Le blanc d'œuf de poule mélangé avec du soufre, donne H^2S, mais ne colore pas le nitroprussiate alcalin. Le blanc d'œuf coagulé en présence d'un peu d'acide acétique agit alors sur le nitroprussiate. La chaleur a donc modifié le philothion naturel. Il est donc vraisemblable que le philothion et le glutathione sont deux corps différents.

M. J. de Rey Pailhade fait observer que le chimiste biologiste travaille presque toujours le chronomètre à la main. Mais, nos unités actuelles de seconde, de minute, d'heure et de jour, sont incommodes pour les calculs. Afin de remédier à cet inconvénient, M. de Rey Pailhade propose de prendre une unité universelle déjà adoptée par Laplace, la cent-millième partie du jour valant $0^s,864$. Il appelle cet étalon de temps *chron;* en y adjoignant le *kilochron*, on a des durées de temps suffisantes en pratique, car le kilochron vaut $14^m,24^s$ ou près d'un quart d'heure. Par un jeu de déplacement de virgule, on rapporte le résultat à un temps plus familier à l'esprit.

Exemple. — Un homme adulte de point moyen consomme 750 gr. d'oxygène par jour, on en déduit de suite qu'il consomme $7^{gr},5$ par kilochron ou quart d'heure et de $0^{gr},007$ à $0^{gr},008$ par chron, correspondant chez l'adulte à un battement du cœur.

M. Joseph Campardou avait indiqué, précédemment, les conditions dans lesquelles il s'était placé, pour déterminer, qualitativement,

les divers *phosphates naturels*, ainsi que d'autres produits phosphatés, à base de phosphates naturels, comme le « Tétraphosphate ».

L'auteur a complété ce travail en déterminant la solubilité, dans l'eau saturée de CO^2, des trois phosphates naturels suivants : Phosphate du Maroc, phosphorite du Quercy, phosphate de la Somme.

Les solubilités trouvées, en milligrammes de P^2O^5 par litre, ont été :

Phoshate du Maroc............	28,14
Phosphorite du Quercy.........	32,72
Phosphate de la Somme........	2,11

Les teneurs de ces phosphates en $CaCO^3$ étaient respectivement de :

Phosphate du Maroc........	8,4 0/0
Phosphorite du Quercy.....	9,8 0/0
Phosphate de la Somme.....	47,6 0/0

Ces échantillons suivent donc sensiblement la règle Schlœsing.

M. Campardou résume les résultats généraux qu'il a obtenus dans son étude sur l'ensemble des phosphates naturels.

Enfin, l'auteur a cherché à déterminer l'influence de la *finesse de mouture*, sur la solubilité des phosphates naturels, dans l'eau saturée de CO^2.

Opérant sur l'un des échantillons déjà expérimentés (mélange de phosphates moulus Saint-Gobain), il l'a séparé en trois lots, par décantations successives. La solubilité de chacun des lots a été déterminée par la méthode déjà décrite et a amené à ce résultat paradoxal, que le lot des éléments les plus fins est le moins soluble dans l'eau chargée de CO^2.

Le paradoxe cesse si on détermine la teneur en $CaCO^3$ de chacun des lots. Le carbonate de calcium, plus léger que le phosphate, s'accumule dans les parties les plus fines et vient ainsi diminuer leur solubilité.

L'expérience semble montrer que même les phosphates les plus ténus (phosphates dits « colloïdaux ») obéissent à la règle générale autrefois posées par Schlœsing, c'est-à-dire que leur solubilité est en raison inverse de leur teneur en $CaCO^3$.

Dans les applications agricoles, il semble donc que l'on doive rechercher les phosphates naturels dont la teneur en *calcaire* est la plus faible, sauf dans les terrains qui en sont totalement dépourvus. En outre, la *finesse de mouture* ne paraît pas jouer le rôle qui lui a été attribué jusqu'ici.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 60. — Les colloïdes dits « de premier ordre »; par P. P. de WEIMARN.

(18.2.1924.)

M. C. Jablczynski a récemment publié dans ce *Bulletin*, 1923, t. **33**, p. 1392, un mémoire dans lequel il étudie sous le nom de « colloïdes de deuxième ordre » une certaine classe de colloïdes. Comme M. Jablczinsky ne cite aucun de mes travaux sur ces questions, je désire faire remarquer que ces travaux forment sur un grand nombre de points antériorité aux siens, particulièrement en ce qui concerne l'action des peptisants (dispersateurs) présents dans le milieu de dispersion. Je citerai en particulier les mémoires et livres suivants :

1° « Le parallélisme entre la peptisation et la dissolution »; mémoire présenté dans la séance du 17 (4) décembre 1908 de la Société chimique russe (*Journ. Soc. chim. Russe*, 1908, t. **40**, p. 1785-1787) et contenant un exposé de ma théorie générale, basée sur les expériences de Lottermoser et les miennes, de la stabilisation des solutions colloïdales par les peptisants ; cette théorie impose eu particulier que les courbes de stabilité de la solution d'une substance, en fonction de la quantité de peptisant, passent par un maximum pour une quantité déterminée de ce peptisant (par exemple pour les halogénures AgX, admettant comme peptisants aussi bien les sels solubles d'argent que les halogénures solubles tels que KCl);

2° J'ai exposé à nouveau la théorie ci-dessus dans *Kolloïd-Zeit.*, 1909, t. **4**, p. 130 ; *Kolloïdchem. Beih.*, 1910, t. **1**, p. 399 et 1912, t. **4**, p. 111 en y ajoutant une analyse de l'influence exercée par la solubilité, et par le procédé de recristallisation, sur la stabilité des solutions colloïdales ;

3° Les mémoires suivants renferment de nombreux tableaux de données expérimentales démontrant avec évidence l'influence exercée par la solubilité des substances, par la concentration des dispersateurs, et par la solubilité de ces derniers, sur la stabilité des solutions colloïdales :

« Sur les théories de la formation et de la stabilité des solutions dispersoïdales » (*Annales de l'École supérieure des mines de l'Oural*, t. **1**, sec. 3, p. 50 : Ekatherinebourg, 1818-19).

« Les principes fondamentaux de la synthèse des dispersoïdes » (*Ibid.*, p. 65).

« Revue des classifications des systèmes dispersés, en conjonction avec le mécanisme de dissolution et de précipitation, vraie et colloïdale » (*Ibid.*, p. 81).

Voir aussi au sujet du premier et du troisième de ces articles : *Koll. Zeit.*, 1921, t. **28**, p. 28; *Kolloid.-Beih.*, t. **17**, p. 72.

4° Le sujet est traité également dans les ouvrages suivants :

Grundzüge des Dispersoïdchemie, p. 73-98 (Steinkopf, Dresde, 1911).

Zur Lehre von des Zuständen des Materie, p. 60-73 (Steinkopf, Dresde, 1914).

Kolloïdes und Kristalloïdes Lösen und Niederschlagen, p. 541-638 (Kyoto, 1921). Ce livre contient un exposé plus détaillé de ma théorie, avec 12 tableaux et 23 pages de données expérimentales sur la stabilité des solutions colloïdales.

Je suis parfaitement sûr que le lecteur, lorsqu'il aura pris connaissance des ouvrages cités, reconnaîtra le bien fondé de mes observations.

J'ajoute que sur d'autres points je ne suis nullement d'accord avec M. Jablczinski, par exemple en ce qui concerne le rôle qui revient, dans la stabilité des solutions colloïdales, à l'accroissement des gros cristaux aux dépens des petits. Par exemple, les précipités de AgI, lorsqu'ils out été obtenus par coagulation *rapide* de solutions colloïdales de concentration éloignée de la concentration maximum de dispergation (voir mes ouvrages cités) peuvent être peptisés par l'addition de KI ou de $AgNO^3$.

Ce fait fournit déjà la preuve que la coagulation n'a certainement pas eu pour cause l'accroissement des cristaux de AgI par voie de recristallisation : celle-ci n'intervenant que dans le cas d'une coagulation lente *(loc. cit.)* dans des conditions telles que la solubilité et la vitesse de diffusion soient appréciables.

De plus, la division des colloïdes en colloïdes de premier et de deuxième ordre. basée sur la solubilité des substances, ne me paraît pas répondre aux faits servant de base à la chimie colloïdale moderne. Ainsi. même pour l'or (d'après M. Jablczinski, l'or est un colloïde de premier ordre). j'ai pu préparer, en mélangeant des solutions aqueuses bouillantes de $AuCl^3.HCl.4H^2O$ et de sel de Rochelle (tartrate de Na et K), des solutions colloïdales de couleur rouge rubis dont la courbe de stabilité présente un maximum, c'est-à-dire présente la même forme que celle que j'avais établie pour des sels et composés différents. Cette courbe se retrouve avec d'autres métaux et des sulfures métalliques colloïdaux et satisfait entièrement toutes les conditions de ma théorie générale de la stabilité des solutions colloïdales.

(Laboratoire dispersoïdologique de l'Institut impérial de Recherches techniques de Osaka, Japon).

N° 62. — Loi de distribution d'un composant entre les deux phases gazeuse et liquide, par M. W. SWIETOSLAWSKI.

(11.3.1924.)

Définition de la fonction examinée.

Le but de ce mémoire est d'introduire une fonction, que nous désignons par le symbole z, et à démontrer le rôle qu'elle peut jouer dans l'analyse de différentes questions de chimie-physique.

La définition de la fonction mentionnée est exprimée par l'équation :

$$\frac{d_l}{d_v} = K = \frac{cz}{c_1} \qquad (1)$$

d_l et d_v étant les densités du dissolvant pur du système liquide-vapeur ; c et c_1 les concentrations absolues de ce dissolvant dans le liquide et dans la vapeur du système constitué par deux composants.

Pour faciliter l'analyse, nous examinerons un système parfait, dont les propriétés seront les suivantes : 1° les deux constituants ne réagissent pas entre eux ; 2° leurs volumes moléculaires restent invariables ; 3° les tensions de vapeur de chaque composant sont proportionnelles aux concentrations relatives $\frac{n}{\Sigma n}$, n étant le nombre de molécules dans 1 cc. du mélange (loi du Raoult). Ainsi pour un mélange de deux liquides nous avons :

$$\frac{p'_1}{p_1} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad \frac{p'_2}{p_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Il est important de souligner qu'une série de mélange répond aux dites conditions, par ex., les mélanges de $C^2H^4Cl^2$ et $C^2H^4Br^2$ C^6H^5Cl, et C^6H^5Br etc. Voilà donc la cause pour laquelle les considérations citées plus bas, peuvent être valables dans certains cas, même pour les solutions concentrées.

Transformation de l'équation exprimant la loi de Raoult.

L'expression de la loi de Raoult :

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N + n}$$

peut être écrite de la manière suivante :

$$\frac{d_v - d'_v}{d_v} = \frac{n}{N + n}$$

d_v et d'_v étant les densités de vapeur du dissolvant et de la solution. Puisque d'après la signification $d'_v = c_1$, nous avons comme conséquence de l'équation (1) :

$$d_v = \frac{d_l}{K} \qquad \text{et} \qquad d'_v = c_1 = \frac{cz}{K}$$

Ainsi que :

$$\frac{d_l - cz}{d_l} = \frac{n}{N + n}$$

Mais :

$$N_0 = \frac{d_l}{M} \qquad N = \frac{c}{M}$$

N_0 et N étant les nombres de molécules du dissolvant contenues dans 1 cc. du dissolvant pur et de la solution; M, le poids moléculaire du dissolvant. De là nous avons :

$$\frac{N_0 - Nz}{N_0} = \frac{n}{N+n}$$

et :

$$z = \frac{N_0}{N+n} \tag{2}$$

L'expression (2) permet de formuler la loi de Raoult de la manière suivante :

$$\frac{\text{Concentration du dissolvant dans la solution}}{\text{Concentration du dissolvant dans la phase gazeuze}} \frac{N_0}{N+n} = K$$

On voit que *la constante K est une valeur caractéristique, jouant un rôle important dans la loi de distribution du composant entre la phase liquide et gazeuse.* Il faut ajouter encore que K est une constante générale, restant approximativement égale pour tous les liquides dont la température réduite $T = \frac{T}{T_c}$ reste constante.

On peut transformer l'équation (2) si on introduit les volumes moléculaires du dissolvant v_0 et du corps dissous v. Puisque n, N et N_0, sont les nombres de molécules du corps dissous et du dissolvant contenus dans 1 cc. de la solution et du dissolvant pur, il s'en suit, que :

$$1 \text{ cc.} = N_0 v_0 = N v_0 + n v$$

C'est-à-dire, que :

$$z = \frac{1}{(N+n)v_0} \tag{3}$$

$$z = \frac{N v_0 + n v}{(N+n)v_0} \tag{4}$$

ou :

$$z = 1 + \frac{n}{N+n} \frac{v - v_0}{v_0} \tag{5}$$

Jusqu'à présent nous avons considéré une solution d'un corps non volatil. Si on considère un système constitué par deux liquides volatils, on a alors deux équations :

$$\frac{d_{l,1}}{d_{v,1}} = K_I = \frac{c_1 z}{c_I} \qquad \frac{d_{l,2}}{d_{v,2}} = K_{II} = \frac{c_2 z}{c_{II}}$$

et conformément deux valeurs de z :

$$z_1 = 1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \frac{v_2 - v_1}{v_1} \qquad z_2 = 1 + \frac{n_1}{n_1 + n_2} \frac{v_1 - v_2}{v_2}$$

n_1 et n_2 étant les concentrations (mol./1 cc.), v_1 et v_2 les volumes moléculaires de deux composants liquides.

Limites des variations de z.

Si le mélange suit la loi de Raoult, ce que nous avons supposé en déduisant la valeur de z (2, 3, 4, 5), z change proportionnellement à la concentration relative $\frac{n}{\Sigma n}$. Sa valeur dépend de la valeur du rapport $\frac{v_2 - v_1}{v_1}$. Ainsi z est une valeur plus grande que l'unité, si $\frac{v_2 - v_1}{v_1} > 1$; réciproquement $z < 1$, si $v_2 - v_1 < 1$. Ensuite z est égal à l'unité, quand la concentration du second composant est égal à zéro et sa valeur tend vers $\frac{v_1}{v_2}$, si la concentration relative du second composant tend à être égal à l'unité. Enfin dans le cas particulier, où $v_2 = v_1$, nous avons pour chaque concentration :

$$z = 1$$

C'est donc le cas où l'équation suivante a lieu :

$$\frac{d_l}{d_v} = \frac{c_1}{c_1} = \mathrm{K}$$

Définitivement on voit que le rapport de z, dans le cas de deux liquides est égal à $\frac{v_2}{v_1}$, ou :

$$z_1 v_1 = z_2 v_2$$

L'équation (5) démontre aussi que z ne diffère que peu sensiblement de l'unité, si la solution est considérablement diluée.

Il est donc tout à fait clair que z est une fonction variable, qui change avec la température. On peut démontrer que la valeur du coefficient $\frac{dz}{dt}$ est une grandeur insignifiante.

En effet, l'équation (4) démontre que z est représenté par le rapport de deux volumes : le volume du mélange $n_1 v_1 + n_2 v_2 = v'$ et celui qui contient $(n_1 + n_2)$ molécules-grammes du composant (1) pur v''.

Si la température s'élève de 0° à T le volume du mélange devient égal à $v_1.(1 + \alpha_1 t)$ et celui du composant (1) pur, égal à $v''(1 + \alpha t)$, α_1 et α étant les coefficients de la dilatation du mélange et du composant (1). De là suit, que :

$$z_t = z_0 \frac{1 + \alpha_1 t}{1 + \alpha t} \tag{6}$$

Dans la plupart des cas, le rapport $\frac{1 + \alpha_1 t}{1 + \alpha t}$ est une grandeur qui diffère peu de l'unité, c'est-à-dire, que z_t est presque égal à z_0.

Par ex., pour une solution aqueuse du sucre de canne à 10 0/0 nous avons : $z_{100} = z_0 1,003$.

Données expérimentales.

La définition de la fonction examinée montre que, pour une solution d'un corps non volatil, la fonction z peut être déterminée immédiatement, si on connaît ou détermine : 1° la densité du dissolvant pur d_l; 2° la concentration du dissolvant exprimée en gr. par/cc. c; 3° les tensions de la vapeur du dissolvant p et de la solution p' :

$$z = \frac{d_l}{c} \frac{p}{p'} \qquad (7)$$

La valeur trouvée peut être comparée avec z calculé en appliquant une des équations citées ci-devant (5), (6) ou (7). Si la solution suit la loi de Raoult, les valeurs z déterminées dans les deux calculs doivent être concordantes.

Les premières déterminations des valeurs z furent faites en 1921-1922, par M. Waszko-Sieniénski dans le laboratoire de chimie physique de l'Ecole polytechnique de Varsovie. Les mesures de la tension de la vapeur furent exécutées à la température d'ébullition du liquide.

L'appareil spécial, que nous avons employé pour ces mesures sera décrit dans un autre mémoire.

Les solutions suivantes furent examinées : solution benzéniques d'azobenzène, triphénylbenzène et tétraphénylbenzène.

En outre, les valeurs de z_1 et de z_2 étaient déterminées en faisant usage de données expérimentales des autres auteurs. Les plus intéressantes sont les données qui concernent les mélanges de chlorobenzène et de bromobenzène (1), car les concentrations de ces mélanges varient entre 0 0/0 et 100 0/0.

TABLEAU I.

Solutions du tétraphénylthiophène : $C^4(C^6H^5)_4S$; $v_0 = 95,73$; $v = 333,12$; $\frac{v}{v_0} = 3,48$.

$\frac{n_1}{n_1+n_2}$	d_s	p	Δp	z (déterm.)	z (calc.)	Δ 0/0
0,00428	0,8209	74,832	0,320	1,01005	1,01005	0,00
0,00891	0,8259	74,150	0,662	1,02216	1,02219	0,00
0,01210	0,8298	74,105	0,959	1,0337	1,0335	— 0,02
0,01880	0,8365	74,566	1,415	1,0473	1,0475	+ 0,02

(1) S. YOUNG, *Journ. Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 767.

TABLEAU II.

Solutions du triphénylbenzène (1, 3, 5) : $C^6H^3(C^6H^5)_3$;

$v_0 = 95,73$; $v = 267,94$; $\frac{v}{v_0} = 2,80$.

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$	d_s	p	Δp	z (déterm.)	z (calc.)	Δ 0/0
0,00590	0,8212	75,093	0,415	1,01008	1,00973	−0,08
0,01423	0,8369	74,930	1,057	1,02656	1,02647	−0,01
0,02366	0,8344	75,123	1,874	1,04244	1,04382	+0,13
0,04434	0,8492	74,516	3,349	1,08222	1,08292	+0,06

TABLEAU III.

Solutions de l'azobenzène : $C^6H^5N^2C^6H^5$; $v = 95,73$; $v = 171,04$;

$\frac{v}{v_0} = 1,38$; p_1 tension de la vapeur de l'azobenzène.

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$	d_s	p	p_1	Δp	z (déterm.)	z (calc.)	Δ 0/0
0,005486	0,8184	75,100	0,002	0,416	1,00347	1,00354	+0,01
0,01269	0,8203	76,934	0,003	1,067	1,01370	1,01677	+0,04
0,02910	0,8262	76,919	0,008	2,289	1,02450	1,02512	−0,06
0,07678	0,8492	74,393	0,022	5,764	1,05789	1,05839	+0,05

TABLEAU IV.

Mélanges du chlorobenzène et du bromobenzène :

p_1 et p_2 tensions partielles; $t = 160°$.

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$	$\frac{n_2}{n_1 + n_2}$	p_1	p_2	z_1 (déterm.)	z_1 (calc.)	z_2 (déterm.)	z_2 (calc.)
1,0000	0,0000	153,40	0,000	—	1,0000	—	0,9825
0,7532	0,2468	115,54	20,879	1,0052	1,0045	0,9868	0,9865
0,5044	0,4956	77,375	41,928	1,0089	1,0092	0,9912	0,9912
0,2534	0,7466	38,872	63,162	1,0135	1,0136	0,9951	0,9955
0,0000	1,0000	0,000	84,600	—	1,01786	—	1,0000

Les données citées montrent une grande concordance entre les mesures immédiates et les valeurs calculées. Cette concordance

fait voir que les solutions suivent la loi de Raoult dans les limites de concentrations étudiées.

Nous nous bornerons à citer encore deux exemples de la détermination et des calculs de la valeur ζ, où nous faisons usage de mesures ébullioscopiques et tonométriques d'autres auteurs. Ainsi le tableau V contient les calculs correspondants pour les solutions aqueuses de sucre de canne, le VI[e] pour celles des électrolytes.

Les solutions de sucre de canne sont intéressantes à cause d'une différence considérable de volumes moléculaires du sucre v et de l'eau v_0. Par conséquence, la valeur ζ doit être toujours plus grande que l'unité, et doit augmenter considérablement avec la concentration.

Le tableau V contient les résultats des calculs exécutés en se servant des données ébullioscopiques de M. Beckmann (1).

TABLEAU V.

Solutions aqueuse de sucre de canne : *c*, quantité de l'eau dans 1 cc. de la solution dans la température d'ébullition.

$\frac{n_1}{n_1 + n_2}$	c	p	ζ (déterm.)	ζ (calc.)	Δ 0/0
0,00256	0,9367	1,88	1,0205	1,0261	+0,55
0,00380	0,9233	2,80	1,0340	1,0386	+0,44
0,00631	0,8974	4,60	1,0614	1,0641	+0,25
0,00874	0,8761	6,60	1,0876	1,0888	+0,11
0,01123	0,8499	8,67	1,1148	1,1146	−0,01

Le tableau montre que les différences entre les valeurs calculées d'après les équations (7) et (5) sont plus considérables que dans les données précédentes. Il est donc clair que les mesures ébullioscopiques exécutées dans un appareil ordinaire de Beckmann doivent être moins exactes à cause de la surchauffe considérable du liquide dans l'ébullioscope; en outre, nous avons été obligés d'introduire dans les calculs de p' et p quelques interpolations, qui peuvent diminuer la précision des calculs.

Nous espérons exécuter quelques mesures immédiates des valeurs ζ, où la précision de la détermination de toutes les grandeurs recherchées sera garantie.

Dans le cas d'un électrolyte, l'équation (2) se transforme conformément de la manière suivante :

$$\zeta = \frac{N_0}{N + in}$$

où N_0 et N représentent les nombres des molécules de l'eau dans le dissolvant pur et dans la solution; n le nombre des molécules de l'électrolyte; i le coefficient d'Arrénius.

(1) E. BECKMANN, *Zeit. Phys. Chem.*, 1890, t. 6, p. 496.

TABLEAU VI.

Solutions aqueuses des électrolytes : c, quantité de l'eau dans 1 cc. de la solution dans la température d'ébullition.

Sub.	$\frac{n_1}{n_1+n_2}$	c	p	z (determ.)	z (calc.)
NaCl	0,03434	0,9299	709,7	0,9624	—
NaCl	0,10246	0,8424	572,5	0,8567	—
KCl	0,00589	0,9745	751,9	0,9968	0,9966

Le tableau montre que, dans ce cas, z est une grandeur moindre que l'unité. Cela dépend donc des volumes d'ions et des molécules non dissociées, qui sont toujours moindres que le volume d'eau (1).

Valeur théorique de la fonction z.

Lors d'une séance de la Société Physique de Pologne, M. Wolfke a fait l'observation que la valeur z peut être déduite en se basant sur la théorie cinétique de la matière. Nommément, nous avons pour le dissolvant pur, suivant G. Jaeger (2), l'équation :

$$n_v \frac{v_v}{v_v - b_v} = n_l e^{\frac{-Na}{RT}} \frac{v_l}{v_l - b_l}$$

où n_v et n_l représentent les nombres de molécules dans les phases gazeuse et liquide, v_v et v_l les volumes moléculaires de la substance dans ces deux phases, b_v et b_l les corrections correspondantes (correction de van der Waals) N étant la constante d'Avogadro.

Pour une solution diluée nous avons une équation semblable :

$$n'_v \frac{v'_v}{v'_v - b'_v} = n'_l e^{\frac{-Na'}{RT}} \frac{v'_l}{v'_l - b'_l}$$

Mais la définition de la fonction z, examinée ci-devant est :

$$z = \frac{n_l}{n_v} \frac{n'_v}{n'_l}$$

(1) Nous comparons les volumes des corps dissous avec le volume moléculaire de l'eau, bien que l'eau soit un liquide fort associé. Pourtant il est clair, que dans le rapport :

$$\frac{d_l}{d_v} = K$$

le facteur de l'association est déjà inclus dans la valeur de K.

(2) G. JAEGER, *Wien. Ber.*, 1913 (II), t. **122**, p. 979.

c'est-à-dire que :

$$z = \frac{v_v v'_l}{v_l v'_v} \frac{v_l - b_l}{v_v - b_v} \frac{v'_v - b'_v}{v'_l - b'_l} e^{\frac{N(a-a')}{RT}}$$

Mais $(a - a') = - \frac{n'RT}{N}$; ainsi :

$$z = \frac{v_v v'_l}{v_l v'_v} \frac{v_l - b_l}{v_v - b_v} \frac{v'_v - b'_v}{v'_l - b'_l} e^{-n'} \quad (8)$$

n' étant la quantité de molécules du corps dissous dans le volume v'_l. Pour le moment il manque des observations pour faire usage de l'équation (8).

Association du liquide.

Il est probable qu'une étude systématique de la fonction z pourra jouer quelque rôle dans les recherches des liquides associés. Dans un mémoire précédent (1) j'ai déjà démontré que le rapport des densités du liquide d_l et de la vapeur d_v à la température réduite $T_r = \frac{T}{T_c}$ pour les liquides non associés reste constant, mais il varie considérablement, si le liquide est associé, étant plus grand que pour les liquides normaux :

$$\frac{d_l}{d_v} = K_{norm.} = f(T_r)$$

et :

$$\frac{d_{l,\,as.}}{d_{v,\,as.}} = K_{As.} > K_{norm.} \qquad (T_r = \text{const.}) \quad . \quad (9)$$

Il est possible de considérer le liquide associé comme une solution où le dissolvant est la partie non associée et le corps dissous celle qui est associée, il en résulte que :

$$\frac{c\,z}{d_{v,\,as.}} = K_{norm.}$$

c étant la quantité de molécules simples dans 1 cc. du liquide. En supposant que la solution ainsi considérée suit la loi de Raoult, nous pouvons calculer, comme auparavent, la valeur de la fonction z en faisant usage de l'équation :

$$z = \frac{N_0}{\Sigma N} = \frac{1}{v_0 \Sigma N}$$

Mais cette valeur est égale à celle que nous définissons habituellement comme le degré d'association du liquide x.

(1) W. Swietoslawski, *Bull. Soc. Chem.*, 1921 (4), t. 29, p. 488.

En effet :

$$x = \frac{\text{Poids moléculaire déterminé}}{\text{Poids moléculaire de la substance gazeuze}} = \frac{N_0}{\Sigma N}$$

C'est-à-dire, que la valeur z est égale à x.

Si on transforme l'équation (9) :

$$d_{r,\,as.} = \frac{d_{l,\,as.}}{K_{as.}}$$

on obtient finalement :

$$\frac{c}{d_{l,\,as.}} = y = \frac{K_{nrmo.}}{z K_{As.}} = \frac{K_{norm.}}{x K_{As.}}$$

La valeur de y exprime la concentration relative des molécules simples dans le liquide.

Cette valeur peut être nommée le « *degré de désassociation.* »

Pour le moment, il est difficile de calculer exactement la valeur y puisque la valeur x n'est pas connue avec la précision exigée.

En outre, à la température réduite, $K_{norm.}$ n'est pas une valeur tout à fait constante, mais elle varie avec la constitution du liquide.

Si on accepte le fluorobenzène comme une substance type et choisit la valeur x suivant la détermination de Walden (1), on arrive aux valeurs suivantes, correspondantes à la température d'ébullition du liquide sous pression normale :

	$t°$	$x = z$	T_r	$K_{As.}$	$K_{norm.}$	y 0/0
Eau	100	1,98	0,58	1674	987	29,8
Alcool méthylique	64,7	2,40	0,66	641	212	13,8
Alcool élhylique	78,4	1,80	0,68	450	150	18,5

Les nombres cités ne possèdent qu'un caractère provisoire. Ils démontrent seulement que la quantité de molécules simples n'est pas grande.

Loi de Henry et la fonction z.

Si l'on compare l'expression de la loi de Henry avec celle que nous avons proposée :

$$\frac{c_l}{c_i} = \text{const.} \qquad\qquad \frac{c_l z}{c_i} = K$$

on voit, que l'expression première ne contient pas le facteur z.

On suppose donc, dans ce cas, que z est égal à l'unité. Nous avons démontré ci-dessus que z peut être égal à l'unité, uniquement quand les volumes moléculaires du dissolvant et du corps

(1) P. Walden, *Zeit. phys. Chem.*, 1909, t. 65, p. 129. (Voir aussi Dutoit, Mijoi, *Journ. chim. Phys.*, 1909, t. 7, p. 169.

dissous sont égaux : $v = v_0$. Mais c'est un cas particulier, qui ne peut pas être généralisé. Il manque des données, pour pouvoir examiner plus en détail les valeurs de z dans le cas où les solutions suivent la loi de Henry, ou quand elles s'en écartent. Il est donc évident que les écarts peuvent être liés non seulement avec une réaction entre le dissolvant et le gaz, mais encore avec le fait, que la fonction z devient toutôt plus grande, tantôt plus petite que l'unité.

Loi du partage du troisième composant.

On exprime la loi de distribution du troisième composant entre deux liquides A et B de la manière suivante :

$$\frac{c_{\mathrm{I}}}{c_{\mathrm{II}}} = \text{const.} \qquad \mathrm{T} = \text{const.}$$

Supposons que le troisième constituant du système C est un liquide et considérons séparément la phase gazeuse coexistante avec la phase liquide (I) et (II). Nous avons donc pour la substance individuelle C :

$$\frac{d_l}{d_v} = \mathrm{K}_c$$

d_l et d_v étant les densités du liquide et de la vapeur de la troisième substance C. Alors pour les systèmes composés de la phase liquide (I) ou (II) et de la vapeur nous avons :

$$\frac{c_{\mathrm{I}} z_{\mathrm{I}}}{c_v} = \mathrm{K}_c \qquad \frac{c_{\mathrm{II}} z_{\mathrm{II}}}{c_v} = \mathrm{K}_c$$

c_v étant la concentration du constituant C dans la phase gazeuse. Il en résulte :

$$\frac{c_{\mathrm{I}}}{c_{\mathrm{II}}} = \frac{z_{\mathrm{II}}}{z_{\mathrm{I}}}$$

ou :

$$c_{\mathrm{I}} z_{\mathrm{I}} = c_{\mathrm{II}} z_{\mathrm{II}}$$

C'est douc l'expression générale de la loi de distribution du corps entre deux phases liquides.

Dans le cas général le rapport $\frac{z_{\mathrm{II}}}{x_{\mathrm{I}}}$ change en dépendance de la nature de deux composants formant les deux phases liquides et ne reste constant que pour les solutions infiniment diluées.

Résumé.

1° La nouvelle fonction z est introduite. Sa définition s'exprime par l'équation :

$$\frac{d_l}{d_v} = \frac{c_l z}{c_v} = \mathrm{K}$$

2° On a étudié le caractère du changement de la fonction z dans un système parfait, où la tension de vapeur de chaque composant est proportionnelle à la concentration relative $\frac{n}{\Sigma n}$. La valeur numérique de z est égale dans ce cas à :

$$z = \frac{N_0}{N+n} = \frac{1}{(N+n)v_0}$$

3° Ainsi la loi de distribution d'un composant entre la phase liquide et gazeuse est exprimée par l'équation :

$$\frac{c_l}{c_p} \frac{1}{v_0(N+n)} = K$$

ou, en général :

$$\frac{c_l}{c_p} \frac{1}{v_0 \Sigma n} = K$$

4° Dans une solution parfaite la fonction z change linéairement de l'unité jusqu'à $\frac{v}{v_0}$, v et v_0 étant les volumes moléculaires du dissolvant et du corps dissous.

5° La fonction z change insensiblement avec l'accroissement de la température :

$$z_t = z_0 \frac{1+\alpha_1 t}{1+\alpha t}$$

α_1 et α étant les coefficients de la dilatation de la solution et du dissolvant.

6° On a démontré le rôle que joue la fonction z en facilitant l'analyse des phénomènes liés avec l'association de liquides et avec la distribution d'un troisième composant entre deux composants liquides insolubles.

(Laboratoire de chimie physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.)

N° 61. — Sur une modification de l'appareil de Washburn-Cottrell; par M. W. SWIETOSLAWSKI, M. J. WASZKOSIENRENSKI et M. W. ROMEI.

(11.3.1924.)

L'appareil, que nous avons construit dernièrement, est une considérable simplification de l'ébullioscope de Washburn (1). C'est un ébullioscope ordinaire de Beckmann, possédant deux parties supplémentaires : le tube B et la fourchette C (*fig.* 1). La fourchette C consiste en un tube possédant un entonnoir en bas et une ramification en haut, dont les deux tubes sont terminés par un trou,

(1) E. W. WASHBURN, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 729.

placés vis-à-vis de la cuvette du thermomètre. Comme dans l'appareil de Washburn cette dernière se trouve dans la vapeur et non dans le liquide. Le tube B sert à préserver la température de la cuvette du thermomètre de refroidissement. Il est affermi sur le bouchon fermant l'éprouvette de l'ébullioscope. Le tube supplémentaire D sert à extraire le liquide pour exécuter l'analyse. Le liquide bouillant est emporté par la vapeur soulevé à la hauteur des trous de la ramification du tube C et finalement jeté sur la cuvette du thermomètre. Puisque le fonctionnement de l'appareil dépend de la tension superficielle du liquide, il est indiqué d'avoir plusieurs fourchettes aux diamètres intérieurs du tube différents. Ajoutons qu'il est utile de placer dans le tube C un ou deux tubes capillaires pour faciliter l'ébullition du liquide. Nous avons exécuté une série de mesures exactes pour déterminer la différence entre la température d'ébullition des liquides purs dans l'ébullioscope et celle de la distillation de ces liquides dans un appareil de distillation. Ces mesures démontrèrent que la différence ne surpasse pas $\pm 0°,003$. C'est donc une différence peu considérable, si on la compare avec la différence de 0°,5-0°,7, existant entre la température de distillation et d'ébullition, observée dans un ébullioscope ordinaire. Si l'on veut exécuter des mesures précises, il est absolument nécessaire de maintenir la tige du thermomètre à une température constante en le plaçant dans un manchon. Cette précaution non observée, de considérables différences se manifestent, car la température notée dépend des conditions thermiques dans lesquelles se trouve l'appareil ébullioscopique tout entier. Nous avons déjà mentionné que la température absolue d'ébullition d'un liquide pur diffère de $\pm 0°,003$ de celle qui est notée pendant la distillation ordinaire; tandis que les déterminations relatives peuvent être exécutées avec une précision de $\pm 0°,0015$. Voici un exemple d'expériences faites avec l'appareil, que nous venons de décrire :

Température de distillation (l'eau)	Température d'ébullition dans l'ébullioscope
1,821	1,815—1,817
2,093	2,089—2,091

Si on joint notre ébullioscope avec un manostat M (*fig.* 1), un manomètre H et une pompe, qui peut donner la pression exigée, l'appareil peut servir à exécuter des mesures tonométriques.

On note d'abord la température d'ébullition du dissolvant pur T sous la pression de l'atmosphère P. On ajoute alors le corps examiné et on change la pression (le robinet L étant fermé), en recherchant la pression correspondante p', sous laquelle la solution possède la même température d'ébullition (1). La différence $p - p'$ est donc la valeur recherchée.

Il est aussi possible de faire plusieurs observations et de noter les températures T_1, T_2, T_3 correspondantes aux pressions p_1, p_2, p_3.

(1) Voir F. G. Cottrell, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 721.

L'interpolation exécutée avec les données obtenues donne la pression sous laquelle la température d'ébullition est égale à T.

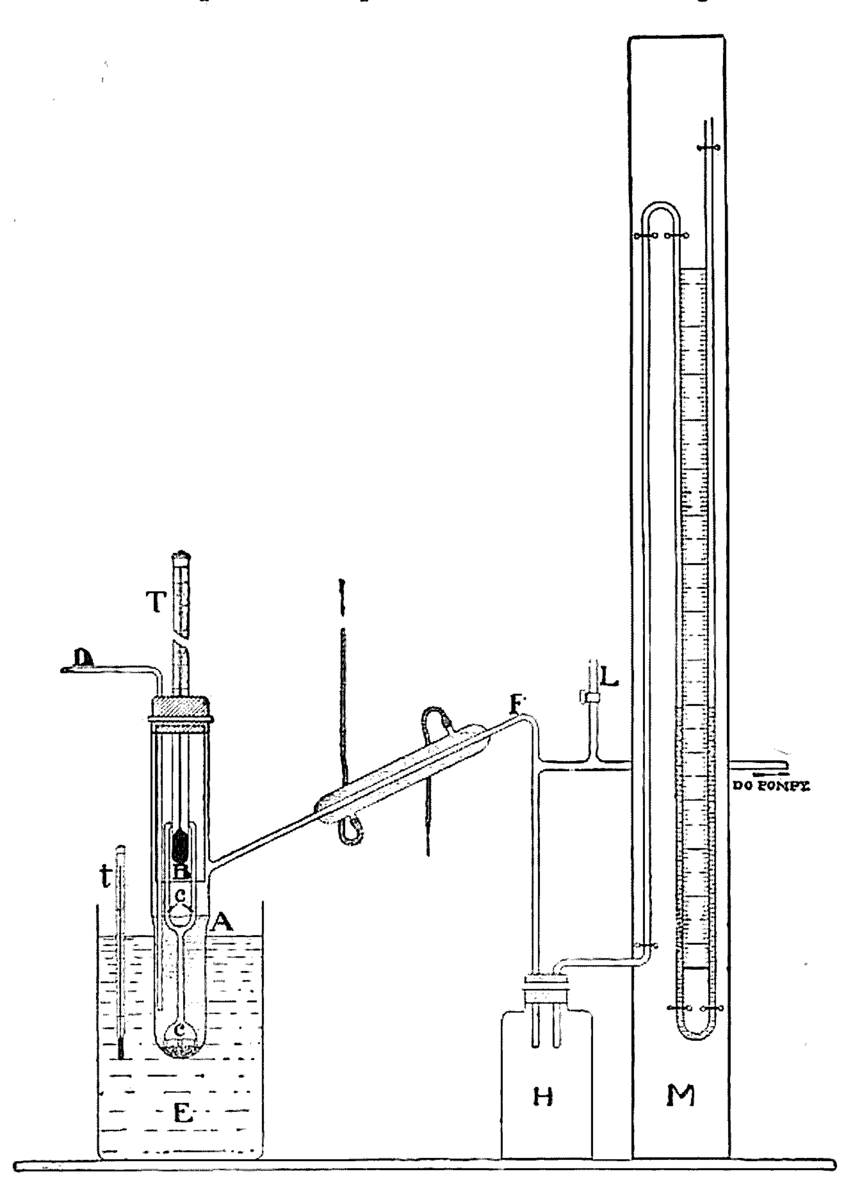


Fig. 1.

Les mesures peuvent servir à vérifier la loi de Raoult ou pour noter les écarts à cette loi.

Le tableau I contient un exemple démontrant le fonctionnement de l'appareil servant aux mesures tonométriques. Nous avons pris le benzène comme dissolvant et le tétraphénylthiophène comme corps dissous :

TABLEAU I.

Dissolvant C^6H^6; Corps dissous $C^4(C^6H^5)_4S$; t. f. 188-189°.

C^6H^6	$C^4(C^6H^5)_4S$	Δp (Hg)	p (Hg)	$\frac{p'}{v} = \frac{N}{N+n}$	M
gr	gr	cm	cm		
13,5619	0,2905	0,320	74,832	0,9957	387,1
13,3001	0,5948	0,662	74,150	0,9911	388,7
13,0725	0,8610	0,959	74,105	0,9870	390,1
12,7064	1,2109	1,415	74,566	0,9810	384,0

En moyenne.................. 387,5 ± 0,5 %

Valeur calculée pour $C^{28}H^{20}S$.... 388,2

(Laboratoire de Chimie physique de l'Ecole polytechnique de Varsovie.)

N° 63. — Composition de l'hydrate de chlore, par MM. A. BOUZAT et L. AZINIÈRES.

(29.3.1924.)

Historique. — Les premières analyses de l'hydrate de chlore sont dues à Faraday (1) qui a proposé la formule $Cl^2 10H^2O$.

De nombreuses analyses ont été faites par Roozeboom (2). Les plus concordantes conduisent à des compositions de l'hydrate comprises entre $Cl^2.8H^2O$ et $Cl^2.9H^2O$; le plus grand pourcentage de chlore trouvé est 31,9 tandis que celui qui correspond à la formule $Cl^2.8H^2O$ est 32,98. La conclusion de Roozeboom est : « Il n'y a donc qu'un seul hydrate de chlore connu auquel je serais tenté d'attribuer la formule $Cl^2.8H^2O$. »

Faraday et Roozeboom ont analysé des cristaux d'hydrate de chlore préparés au sein d'une solution de chlore dans l'eau; or il paraît impossible, à cause de leur facile dissociation, de les obtenir exempts d'eau. En analysant des petits cristaux récemment préparés, qu'il pressait entre + 3° et + 9° dans du papier à filtrer, Roozeboom a obtenu des pourcentages de chlore très variables compris entre 16,4 et 22,5. Ce sont seulement des cristaux plus gros, formés lentement sous pression, qui lui ont donné des pourcentages de chlore s'élevant jusqu'à 31,9.

Pour déterminer la composition des hydrates de gaz, il était nécessaire de trouver une autre méthode.

Wroblewski (3) a cherché à déterminer la composition de l'hydrate de CO^2 en transformant entièrement en hydrate une goutte d'eau largement étalée et en mesurant la diminution de pression du gaz carbonique.

Mais M. Villard (4) a montré qu'au bout de quinze jours et sous

(1) FARADAY, *Quartely Journal of Science, Litterature and Arts*, 1823, t. 15, p. 71.

(2) ROOZEBOOM, *R. tr. ch. P.-B.*, 1884, t. 3, p. 66.

(3) WROBLEWSKI, *C. R.*, 1882, t. 94, p. 954 et 1355.

(4) VILLARD, *Ann. Chim. Phys.*, (7), 1897, t. 11, p. 335.

une pression de 20 atmosphères, l'absorption du protoxyde d'azote par l'eau n'est pas encore terminée, de telle sorte que la méthode employée par Wroblewski est insuffisante.

Il a déterminé la composition des hydrates de N^2O, CO^2, C^2H^2, SO^2 et CH^3Cl en mettant en contact dans un tube scellé l'eau et le gaz liquéfié. Après sa formation, l'hydrate est mêlé non à de l'eau saturée de gaz, mais à du gaz liquéfié saturé d'eau, c'est-à-dire à l'autre phase liquide que le mélange d'eau et de gaz est susceptible de constituer. Tandis qu'on ne peut séparer l'hydrate de la solution aqueuse, il est facile de se débarrasser du gaz liquéfié; il suffit d'ouvrir le tube à une température pour laquelle sa pression de vapeur est supérieure à la pression atmosphérique tandis que la pression de dissociation de l'hydrate est plus petite.

Ce sont ces principes établis par M. Villard que nous avons appliqués aussi dans nos expériences.

Méthode employée pour déterminer la proportion de chlore. — Le tube contenant l'hydrate de chlore surmonté de chlore liquéfié est ouvert à 0° : à cette température la pression de dissociation de l'hydrate de chlore est de 250 mm. environ (1); elle est donc très inférieure à la pression atmosphérique, tandis que la pression de vapeur du chlore liquéfié est de $3^{atm},66$ (2). Le chlore se dégage et il reste dans le tube l'hydrate solide surmonté de chlore gazeux mêlé d'un peu de vapeur d'eau. Quand le liquide a complètement disparu, le tube renfermant l'hydrate est plongé dans une éprouvette qui contient une solution d'iodure de potassium. L'augmentation de poids de l'éprouvette indique le poids total du tube et de l'hydrate. A la fin de l'expérience, le tube vide est pesé; par différence, on a le poids de l'hydrate. Quant au poids de chlore, on le détermine en dosant avec l'hyposulfite l'iode mis en liberté. La composition de l'hydrate est ainsi établie par la connaissance du poids de l'hydrate et du poids de chlore.

1re série d'expériences. — Le chlore était préparé par l'action de l'acide chlorhydrique pur sur du bioxyde de manganèse préalablement lavé à l'acide chlorhydrique étendu et pur. L'acide chlorhydrique entraîné était retenu d'abord par un flacon laveur à eau distillée, puis par deux flacons laveurs contenant une solution concentrée de sulfate de cuivre. Les dernières traces étaient absorbées en traversant un tube de 70 cm. de long, rempli de bioxyde de manganèse en grains et chauffé au bain-marie (3). A ce tube était soudé le tube à dégagement. Le chlore était ainsi obtenu exempt d'acide chlorhydrique.

Dans un tube épais présentant une partie étirée, on met une petite quantité d'eau (4 à 8 cc. environ); le tube est placé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone et on y fait arriver le courant de chlore. Quand le volume de chlore liquéfié est au moins égal à

(1) Isambert, *C. R.*, 1878, t. 86, p. 481; Roozeboom, *R. tr. ch. P.-B.* 1884, t. 3, p. 59 et 1885, t. 4, p. 70; Le Chatelier, *C. R.*, 1885, t. 101, p. 1484.

(2) Knietsch, *Ann. d. Chem.* von J. Liebig, 1890, t. 259, p. 124.

(3) Ce bioxyde de manganèse avait été lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau distillée et séché.

celui de la glace, on scelle le tube au chalumeau et on le porte dans une chambre peu éclairée. La glace fond et l'eau se combine au chlore. On a soin d'agiter pour éviter qu'il se produise à la surface de séparation des deux liquides une croûte d'hydrate, et aussi pour obtenir des cristaux plus petits, moins susceptibles de retenir du liquide.

La formation de l'hydrate est très rapide ; cependant, pour être assuré de la transformation complète de l'eau en hydrate, on a toujours laissé l'eau et le chlore liquéfié réagir pendant 24 heures au moins.

Le tube est ensuite replacé dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, et on produit à sa partie supérieure une ouverture aussi capillaire que possible; dans un certain nombre d'expériences, on a réalisé une simple fêlure. Ainsi ouvert, le tube était mis dans la glace fondante où il était maintenu pendant un temps qui a varié de trois quarts d'heure à trois heures et qui a toujours été plus que suffisant pour le dégagement du chlore liquéfié.

Pendant que le chlore se dégage, on prend une éprouvette à pied, pouvant être bouchée à l'émeri, on la remplit aux deux tiers environ d'une solution concentrée d'iodure de potassium et on la pèse en se servant comme tare d'une éprouvette semblable, de façon que les variations de la pression atmosphérique et de l'état hygrométrique de l'air ne produisent pas d'erreur sensible.

On coupe le tube, on l'essuie soigneusement et on plonge la partie contenant l'hydrate dans l'éprouvette que l'on bouche aussitôt. On pèse l'éprouvette ; soit p l'augmentation de poids. On recueille la solution qui se trouve dans l'éprouvette, on l'étend à un volume connu et, sur une partie, on dose l'iode qui a été mis en liberté : on en déduit le poids de chlore qui se trouvait dans l'hydrate. Le tube de verre, qui a été lavé, est séché et pesé, soit p' son poids. Le poids de l'hydrate est p-p'.

Corrections. — Le tube introduit dans l'éprouvette contient, au-dessus de l'hydrate, du chlore gazeux mélangé d'un peu de vapeur d'eau. Il est facile de voir que la quantité de vapeur d'eau est négligeable. Mais on doit retrancher le poids de chlore gazeux du poids de chlore trouvé par le dosage de l'iode pour avoir le chlore réellement contenu dans l'hydrate ; on doit aussi le retrancher de p-p' pour avoir le poids d'hydrate.

Nous avons évalué le volume de chlore gazeux contenu dans le tube en jaugeant le tube à la fin de l'expérience et en soustrayant de la capacité trouvée le volume de l'hydrate; nous calculions celui-ci simplement en divisant son poids par sa densité (1).

En réalité, la correction ainsi faite est trop forte, car le tube, au moment où il est plongé dans l'éprouvette, renferme une certaine quantité d'air. Nous avions soin en effet de l'introduire l'ouverture en bas pour que tout le chlore de l'hydrate soit bien absorbé par la solution d'iodure de potassium. Mais dans ces conditions une partie du chlore gazeux se répandait hors du tube et nous constations

(1) Roozeboom, *R. tr. ch. P.-B.*, 1884, t. 3, p. 71.

toujours à la fin de l'expérience la présence dans le tube d'un certain volume d'air.

Le résultat réel de nos expériences doit être considéré comme compris entre le nombre trouvé sans correction et le nombre obtenu après correction.

Nous avons également tenu compte de l'air chassé par l'introduction du tube de verre et de l'hydrate, des poussées de l'air sur le tube de verre et sur les poids. Mais ces corrections, qui se compensent en grande partie, ne font qu'augmenter de 0,1 le nombre n de la formule $Cl^2 n H^2O$; elles sont négligeables.

Résultats. — Valeurs trouvées pour le nombre n de la formule $Cl^2 n H^2O$:

N° de l'expérience	Sans correction			Après correction
	Poids d'hydrate	Poids de chlore	Valeurs de n	Valeurs de n
1	10gr,602	3gr,872	6,84	6,92
2	10,637	4,110	6,25	6,32
3	8,099	2,972	6,79	6,87
4	11,315	4,426	6,13	6,28
5	11,904	4,883	5,66	5,79
6	10,733	4,084	6,41	6,49
7	10,952	4,393	5,88	5,93
8	8,037	2,972	6,71	6,83
9	10,646	4,053	6,40	6,46

Ces résultats conduisent à penser que l'hydrate de chlore a pour formule $Cl^2.6H^2O$.

Ils ne sont cependant pas très concordants ; dans la plupart des expériences le nombre trouvé pour n est supérieur à 6. La cause principale en est sans doute que l'hydrate avait subi un commencement de dissociation au moment où il était plongé dans la solution d'iodure de potassium. On coupait en effet le tube en dirigeant le dard du chalumeau sur un trait fait à la lime et placé entre deux bandes de papier mouillé; on échauffait ainsi la partie voisine de la coupure et on provoquait la décomposition de petits cristaux étalés sur la paroi. Nous n'avons pu remédier qu'imparfaitement à cette cause d'erreur en cherchant à rassembler tout l'hydrate au fond du tube et en essuyant rapidement avec un peu de papier à filtrer, après la coupure du tube, les petites gouttes d'eau qu'on apercevait parfois près du bord.

D'autre part, comme on ne voit pas le dégagement de chlore se produire, on ne connaît pas le moment exact où il est terminé. Pour être sûrs que le chlore libre s'est dégagé entièrement nous avons, dans certaines expériences, attendu jusqu'à 3 heures avant de couper le tube. Ce temps étant, sans doute, beaucoup plus que

suffisant, il est possible que, lorsque la pression à l'intérieur du tube est devenue égale à la pression atmosphérique, de l'air entre par diffusion à travers l'orifice étroit ; ce qui serait aussi susceptible de provoquer un commencement de dissociation de l'hydrate.

C'est pourquoi nous avons modifié la conduite de nos expériences.

2e série d'expériences. — L'hydrate de chlore ayant été formé comme dans la première série d'expériences, on refroidit le tube scellé qui le renferme avec un mélange de neige carbonique et d'acétone et on le coupe au-dessus du niveau du chlore liquéfié. La partie inférieure du tube, contenant l'hydrate et le chlore liquide, est placée dans une éprouvette un peu plus large que l'on a entourée de glace fondante. L'éprouvette est ensuite coiffée à sa partie supérieure par un bouchon rodé qui se continue par un tube à dégagement dont on fait légèrement plonger l'extrémité dans l'acide sulfurique. Le chlore se dégage en barbotant ; quand le dégagement s'arrête, le tube ne contient plus que l'hydrate surmonté de chlore gazeux sous la pression atmosphérique, et on pourrait sans attendre davantage, le plonger dans la solution d'iodure de potassium. Mais, n'ayant plus à craindre que l'air y entre par diffusion, nous avons préféré le maintenir dans l'éprouvette entourée de glace fondante beaucoup plus longtemps et jusqu'à 16 heures. L'hydrate reste sans se décomposer car on ne constate aucun dégagement gazeux. Le tube est ensuite, comme dans la première série d'expériences, plongé dans une éprouvette contenant une solution concentrée d'iodure de potassium, et l'expérience est terminée ainsi qu'il a été indiqué.

Les corrections ont été faites de la même façon que dans la première série d'expériences, de telle sorte que le résultat réel doit encore être regardé comme intermédiaire entre le nombre trouvé sans correction et le nombre obtenu après correction.

Résultats. — Valeurs trouvées pour le nombre *n* de la formule Cl^2nH^2O :

N° de l'expérience	Sans correction			Après correction	Temps pendant lequel le tube est resté dans l'éprouvette entourée de glace
	Poids de l'hydrate	Poids du chlore	Valeurs de *n*	Valeurs de *n*	
	gr	gr			h m
1	10,324	3,840	6,65	6,76	2 30
2	10,666	4,098	6,31	6,41	5 30
3	12,088	4,680	6,23	6,32	16
4	7,436	2,864	6,28	6,47	15
5	8,181	3,180	6,19	6,36	14
6	7,841	3,022	6,27	6,41	13

Avant d'introduire le tube contenant l'hydrate dans l'éprouvette munie d'un tube à dégagement, nous avons eu soin de chasser l'air de l'éprouvette par un courant de chlore ; cette précaution a cependant été omise dans les expériences (1) et (2).

Sauf dans l'expérience (1), le nombre trouvé pour n est compris entre 6 et 6,5.

On peut concevoir que les cristaux d'hydrate emprisonnent un peu d'eau non combinée contenant seulement du chlore dissous : on s'expliquerait ainsi les valeurs un peu supérieures à 6 trouvées pour le nombre n.

Il paraît par contre absolument impossible que ces petits cristaux retiennent du chlore liquéfié, ce qui conduirait à trouver pour n un nombre trop petit. A 0°, en effet, la tension de vapeur du chlore liquéfié est de $3^{atm},66$. Il est vrai que le liquide qui se trouve en présence des cristaux est du chlore liquéfié contenant de l'eau. Mais la présence d'un peu d'eau doit peu modifier la pression de vapeur du chlore liquéfié, s'il en est pour le chlore comme pour le brome, ou l'anhydride sulfureux liquéfié (1) par exemple.

Admettre que les petits cristaux d'hydrate de chlore maintenus pendant 16 heures sous la pression atmosphérique peuvent retenir du chlore liquéfié, reviendrait à admettre que de l'eau non combinée, simplement interposée, peut être retenue par de petits cristaux chauffés pendant 16 heures à 140°, car c'est à 140° environ que la pression maximum de la vapeur d'eau est égale à $3^{atm},66$. Une pareille hypothèse doit manifestement être rejetée.

Nous croyons pouvoir conclure de nos expériences que la formule de l'hydrate de chlore est $Cl^2.6H^2O$, comme M. Villard (2) l'avait prévu par analogie avec les hydrates de N^2O, CO^2, C^2H^2, SO^2, CH^3Cl.

Cet hydrate fait partie de la nombreuse classe d'hydrates peu stables de composition $M.6H^2O$ (3).

N° 64. — Etude statique des équilibres de réduction par l'hydrogène des chlorures et bromures de nickel et de cobalt. Ire Partie; par M. G. CRUT.

(14.3.1924.)

I. — Étude de l'équilibre de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène.

L'équation de la réaction :

$$NiCl^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2HCl$$

montre que le système étant divariant :

$$V = N + 2 - r - \varphi = 2$$

la proportion d'acide chlorhydrique pour cent dans la phase gazeuse est fonction à la fois de la température θ et de la pression p :

$$C_{HCl} = f(\theta p)$$

Dans le sens direct, la réaction étant endothermique (égale

(1) Roozeboom, *R. tr. ch. P.-B.*, 1884, t. 3, p. 38 et 75.
(2) Villard, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1897, t. 11, p. 381.
(3) Bouzat, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 253.

à — 30.700 cal. à + 15°) et s'accompagnant d'une augmentation de volume, les lois de déplacement de l'équilibre indiquent que la valeur de C doit croître avec θ et décroître avec p.

Les expériences les plus nombreuses ont été faites généralement en partant du premier membre de l'équation : chlorure de nickel et hydrogène, les vitesses de réaction étant alors plus grandes qu'en sens inverse. D'autres expériences entreprises par la suite en partant de Ni et HCl montrent que la réversibilité est totale et qu'il n'y a pas de faux équilibres. On arrive aux mêmes valeurs de C quel que soit le sens de la réaction.

Description de l'appareil.

Un dispositif analogue à celui employé par M. Berger dans la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène fut adopté (1),

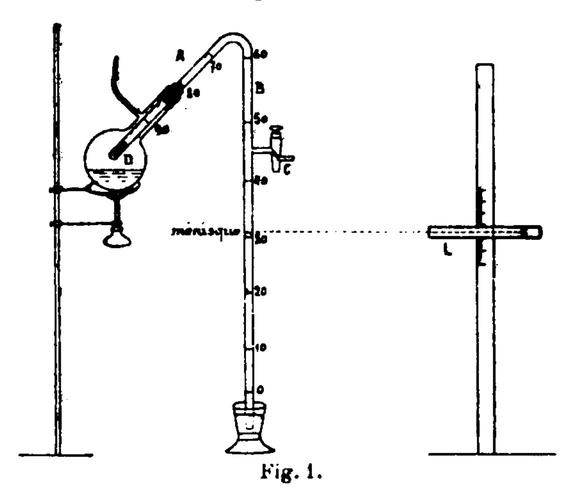


Fig. 1.

toutefois la production de gaz acides à haute température pouvant altérer les tubes employés, tout ce travail fut exécuté dans du verre pyrex.

L'appareil comporte un tube en V recourbé à deux branches inégales, dont la plus grande verticale (manomètre) plonge dans du mercure, la plus petite scellée renferme à son extrémité du chlorure de nickel pur. Le tube est gradué par jaugeage à l'eau, permettant d'exprimer en volumes les longueurs du tube, un robinet scellé sur la grande branche à 80 centimètres, au-dessus du niveau du mercure permet de faire varier la pression de l'hydrogène introduit. Le chlorure de nickel est chauffé à température constante dans la vapeur d'un corps approprié. La durée de l'expérience s'échelonnant sur plusieurs jours, la diffusion entre les gaz était bien totale, les concentrations étant les mêmes dans les diverses parties du tube comme l'indiquent des prélèvements faits lorsqu'on avait l'équilibre.

(1) *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1502 et 1798.

A l'aide de ce tube siphon (*fig.* 1) il est facile de se rendre compte de la marche de la réaction et du moment où l'équilibre est atteint, en remarquant que le volume d'acide chlorhydrique produit est le double de celui de l'hydrogène qui l'a formé, ainsi que le démontre l'équation :

$$\underset{1\text{ mol}}{NiCl^2 + H^2} \rightleftarrows Ni + \underset{2\text{ mol}}{2HCl}$$

Grâce à cette propriété de la réaction, on suit facilement l'augmentation de volume des gaz au cours des chauffes successives. Celle-ci peut être mesurée avec exactitude à la température ordinaire sans crainte de la rétrogradation de l'équilibre au cours du refroidissement, car la réaction inverse est très lente et sa vitesse sensiblement nulle au-dessous de 200° comme on l'a vérifié à maintes reprises. Le sel employé étant d'autre part rigoureusement anhydre et pur, exempt en particulier d'oxychlorure susceptible de former avec l'hydrogène de la vapeur d'eau qui dissoudrait l'acide chlorhydrique nouvellement formé en troublant la nature de l'équilibre. Il est dès lors possible par ce procédé, de déterminer directement l'équilibre par des mesures physiques sans extraction de gaz eu vue de leur analyse, leur composition chimique étant connue à chaque instant par leur variation de volume et leur variation de pression.

Il a été possible ainsi d'exécuter quatre expériences à des pressions différentes pour une température donnée en employant le même tube et en y introduisant une quantité suffisante de chlorure de nickel; il suffit à chaque fois de recharger le tube en hydrogène pur.

Une fois l'équilibre obtenu, il faut mesurer la température θ, la pression et le volume. Or θ est donnée par le point d'ébullition du liquide employé à la chauffe, celui-ci étant disposé dans un ballon entourant la partie inférieure du tube siphon (*fig.* 1) renfermant le chlorure de nickel. Le col du ballon muni d'un tube abducteur dirigé verticalement, suffit entièrement à la condensation des vapeurs du liquide. La température θ de la réaction est ainsi maintenue constante, des expériences préliminaires ayant montré qu'elle était exacte sauf variations barométriques anormales à un degré près. La pression d'équilibre p était mesurée au cathétomètre au $\frac{1}{10}$ mm. près, au moment précis où l'équilibre était atteint. La proportion pour cent d'HCl formé x était déduite de l'augmentation de volume gazeux mesurée à loisir après refroidissement à partir du début de l'expérience.

Mise en marche d'une expérience.

a) *Préparation du chlorure de nickel pur.* — Le chlorure de nickel utilisé dans cette expérience est exempt de cobalt, fer, arsenic, son mode de préparation consiste dans l'obtention d'un chlorure de nickel ammoniacal $NiCl^2.6NH^3$ dont on chasse l'ammoniaque dans un courant de HCl à 450°.

L'échantillon analysé a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Théorique
Poids de Ni (dosé électrolytiquement)....	45,14	45,39
Poids de Cl (dosé par pesée).............	54,67	54,61

Cet échantillon très pur ne renferme que des traces de chlorhydrate d'ammoniaque dont il est impossible de le débarrasser totalement (1) ainsi que l'ont montré Richards et Cushman dans la détermination du poids atomique du nickel.

b) *Préparation de l'hydrogène.* — On s'est servi tout d'abord d'hydrogène électrolytique relativement pur, fournissant à l'analyse 99 0/0 d'hydrogène; on faisait passer un courant d'hydrogène, purifié par passage sur une colonne de cuivre suivie d'appareils desséchants dans le tube à expériences renfermant le chlorure de nickel durant 1 heure, puis on scellait au chalumeau. Par la suite, ayant constaté que ce dispositif ne permettait pas de dessécher d'une façon pratique le tube à expérience des traces d'eau qu'il pouvait renfermer, on a préféré réunir le robinet du tube-siphon (la petite branche étant scellée et renfermant $NiCl^2$) avec un appareil en verre à hydrogène permettant à la fois par l'intermédiaire d'une trompe à mercure de faire le vide dans le tube-siphon et d'autre part par un jeu de robinet d'envoyer de l'hydrogène pur dans celui-ci. La dessiccation du tube pouvait ainsi être obtenue d'une façon parfaite ce qui était indispensable à la bonne réussite de l'opération.

c) *Résultats d'expérience.* — I. — Vérification de l'équilibre statique du système :

$$NiCl^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2HCl$$

par la méthode des variations de volume :

Données initiales. { Poids de $NiCl^2$ pur .... $0^{gr},20$
Volume d'hydrogène à 0° et 76° ..... $47^{cc},02$
Température de la réaction......... $\theta = 445^o$

Date	Pression dans le tube en mm.	Température	Temps	Pression atmosphériq
21 juillet	577	29°1	0^h	765
	661	29.2	1	
	694.4	30.5	2	
	715	30.5	3	
	723	29.9	4	
	724	29.7	5	
	725.8	29.7	5.05	
	726.4	29.7	5.10	
	726.2	29.6	5.30	764.6

(1) *Proceedings of the American Academy.* A revision of the atomic Weight of nickel 34, 13 by Richards et Cushman.

Arrêt de l'opération jusqu'au 22 juillet.

22 **Juillet. — Lectures à froid du tube avec cathétomètre avant la chauffe :**

Ménisque mercuriel dans le tube.	**22.86**	**$\theta = 27°,8$**	**$V_m = 86.85 - 3.75 \times 0.755 = 84^{cc},0$**
Niveau du mercure dans le verre...	**18.79**	**$H = 764$**	**$V_{076} = 66^{cc},80$**
Repère 0.........	**24.91**		**$C\ 0/0\ HCl = 2\ \frac{(66.80 - 47.02)}{66.82} = 59.9\ 0/0$**

Pression d'équilibre $H = 726.2$

L'expérience est poursuivie 5 **heures** à 445° en voici les **résultats** :

Date	Pression dans le tube	Temps	Température	Pression atmosphérique
22 juillet......	727.6	5^h de chauffe	31°	764

Arrêt jusqu'au 23 juillet.

23 **Juillet. — Lectures à froid avant la nouvelle chauffe :**

Ménisque mercuriel dans le tube.......	28.62	$\theta = 29.5$	$V_{076} = 66.60$
Niveau mercuriel dans le verre...........	18.79	$H = 763.5$	
Repère 0.............	24.91	—	C 0/0 HCl = 58^{cc},7

Expérience poursuivie 5 heures à 445° le 23 juillet.

Résultats finaux.

Date	Pression dans le tube	Temps	Température	Pression atmosphérique
23 juillet......	724.9	5 h.	30°5	763.5

Arrêt jusqu'au 24 juillet.

24 Juillet. — Lectures à froid avant la nouvelle chauffe :

Ménisque mercuriel..	28.84	$\theta = 27°$	$V_{076} = 66.54$
Niveau mercuriel....	18.80		
Repère 0............	24.88	$H = 761$	C 0/0 HCl = 58^{cc},66

Conclusion :

Au bout de 5h de chauffe, 21 juillet, Equilibre en C 0/0 HCl = 59.2
— 10 — 22 juillet, — = 58.7
— 15 — 23 juillet, — = 58.66

Ou voit qu'aux erreurs près le pourcentage en HCl reste constant de la 5e à la 15e heure, l'équilibre est atteint et il n'y a pas de rétrogradation visible à froid de celui-ci. Pour toutes nos expériences et pour permettre à la diffusion des gaz de se faire dans ces tubes, nous avons opéré durant 15 heures de chauffe s'échelonnant sur plusieurs jours.

Détermination de la formule générale d'équilibre du système divariant.

$$\overset{A}{\underset{(74^{cal},7)}{NiCl^2 + H^2}} \rightarrow \overset{B}{\underset{2 \times 22 cal}{Ni + 2HCl}} \quad \Big\{ L = + 30.700$$

C'est le cas le plus général où l'équilibre du système dépend de trois facteurs : pression, température et concentration avec la ralation :

$$C = f(t \,.\, p)$$

Dans un tel système, la chaleur de réaction n'est plus constante, mais varie avec la température.

Elle s'exprime par une formule telle que :

$$L = L_0 + aT + bT^2$$

où les coefficients a et b dépendant des chaleurs spécifiques moléculaires des corps réagissant restent à déterminer :

Les données de l'expérience sont : $\left\{ \begin{array}{l} L = + 30.700 \text{ cal (petites) (Thomsem)} \\ T = 273 + 15 \end{array} \right.$

L étant pris avec le signe + dans le sens de la flèche attendu qu'il y a une quantité de chaleur fournie au système de 30.700 pt. calories.

Dans le cas des gaz, la loi de Woestyn ne peut plus s'appliquer, les chaleurs spécifiques ne sont plus constantes comme les solides mais croissent avec la température.

Elles sont de la forme :

(1) $$C_t = L_t + B_t T$$

D'après cela, si l'on désigne par $\gamma_1 \ldots \gamma_2 \ldots \gamma_3 \ldots \gamma_4$ les coefficients qui affectent les poids moléculaires.

On a :

$$\gamma_1 = 1 (NiCl^2)$$
$$\gamma_2 = 1 (H^2)$$
$$\gamma_3 = 1 (Ni)$$
$$\gamma_4 = 2 (HCl)$$

Si $C_1 \ldots C_2 \ldots C'_1 \ldots C'_2$ sont les chaleurs spécifiques des corps réagissant et C_3 la somme des chaleurs spécifiques des corps réagissants du deuxième membre de l'équation C_A la somme des chaleurs spécifiques des corps réagissants du premier membre de l'équation.

On a :

$$C_B = \gamma_3 C'_1 + \gamma_4 C'_2$$
$$C_A = \gamma_1 C_1 = \gamma_2 C_2$$

d'où :

$$dQ = (C_B - C_A)dT = [(\gamma_3 C'_1 + \gamma_4 C'_2) - (\gamma_1 C_1 + \gamma_2 C_2)]dT$$

(dQ = augmentation de chaleur fournie de A en B)

ou :

$$dL = \Sigma \gamma C_1 dT$$

Application à la détermination de la variation de L *avec la température pour le système.*

$$NiCl^2 + H^2 \rightarrow Ni + 2HCl$$

A Solides. — La variation de la chaleur spécifique avec la température de $NiCl^2$ n'étant pas connue, celle-ci fut déterminée par comparaison à l'aide des chlorures métalliques AgCl et $PbCl^2$.

Résultats obtenus pour $NiCl^2$:

$$Ni + Cl^2$$

a) (A l'aide de AgCl)... $\widehat{6.22} + \widehat{13.96} = 20.18$ à 0°
$6.90 + 14.40 = 21.30$ à 300°

soit une variation de $1^{cal},12$ pour 300°

b) (A l'aide de $PbCl^2$).. $6.22 + 12.02 = 18.24$ à 8°
$6.90 + 12.40 = 19.30$ à 300°

soit une variation de $1^{cal},06$ pour 300°

B Gaz. — La chaleur spécifique moléculaire étant de 6,5, on admet généralement que pour les gaz diatomiques, non condensés, la variation de la chaleur spécifique avec la température est de $\frac{1.2}{1000}$ par degré.

Application au système :

$$NiCl^2 + H^2 \rightarrow Ni + 2HCl$$

$NiCl^2$	20.18
H^2	6.5
$\Sigma\gamma_1 C$	26.68
Ni	6.22
2HCl	13
$\Sigma\gamma_2 C_2$	19.22

Somme des chaleurs spécifiques à 0° :

$$\Sigma\gamma C = 26.68 - 19.22 = 7.44$$

$NiCl^2$	21.86
H^2	7.04
$\Sigma\gamma_1 C_1$......	28.90
Ni....................	7.25
2HCl..................	14.08
$\Sigma\gamma_2 C_2$..... =	21.33

Somme des chaleurs spécifiques à 450° :

$$\Sigma\gamma C = 28.90 - 21.33 = 7.56$$

d'où :

$$dL = \Sigma\gamma C_t dT = dT(7.56 - 7.44) = 0^{cal},12 \times 450 = 54 \text{ cal.}$$

La variation $\frac{dL}{L}$ est donc de $\frac{54}{30.700}$ ce qui est négligeable attendu que nos expériences n'ont pas ce degré de précision et que, d'autre part, notre formule est grandement simplifiée en admettant L constant pour toutes nos déterminations.

D'après cela nous adopterons comme formule interprétant le mieux nos expériences, la formule d'équilibre suivante :

$$(1) \qquad -\frac{1}{R}\int L \frac{dT}{T^2} + \log p + \log k = K$$

k = constante de Guldberg et Waage
K = constante d'équilibre du système.

La constante k est reliée à l'équation :

$$\underset{C_1}{NiCl^2 + H^2} \rightleftarrows \underset{C_2}{Ni + 2HCl}$$

par la relation : $$\frac{C_2^2}{C_1} = k$$

C_1 = Concentration en hydrogène 0/0
C_2 = Concentration en HCl 0/0

d'où : $$C_1 + C_2 = 100$$

si l'on intègre l'équation en remplaçant L par sa valeur, il vient .

$$(2) \qquad \frac{30.700}{4.571\,T} + \log p + \log \frac{C_2^2}{C_1} = K$$

Cette formule est absolument générale et permet de déterminer l'équilibre de concentration des phases gazeuses du système pour une température et une pression données connaissant la valeur de la constante K.

Détermination de la constante d'équilibre K.

La constante K a été déterminée par une expérience spécialement entreprise dans ce but et pour laquelle on a apporté le maximum

de précautions possibles, la concentration en HCl 0/0 ayant été déterminée à l'aide des variations de volumes lorsque l'équilibre de la réaction était atteint, ainsi que le montrèrent plusieurs lectures cathétométriques, dont les résultats furent trouvés identiques à plusieurs heures d'intervalle. Dans ces conditions les données expérimentales sont les suivantes :

$$T = 273 + 445$$
$$C_2 = 60,4 \text{ en HCl } 0/0$$
$$P = 730,0^{mm} \text{ pression d'équilibre.}$$

En remplaçant dans l'équation (2) les lettres par les résultats expérimentaux trouvés il vient :

$$(3) \qquad \frac{30.700}{4.571 \times 718} + \log 730,0 + \log \frac{(60.4)^2}{39.6} = K = 11.28$$

A d'autres températures, en se servant des résultats trouvés, on trouve pour K les valeurs suivantes :

$\Theta = 395$	$p = 276^{mm},7$	$C_{HCl} = 47.7\ 0/0$	$K = 11.23$
$\Theta = 340$	$p = 179^{mm},7$	$C_{HCl} = 25.16\ 0/0$	$K = 11.28$
$\Theta = 310$	$p = 721^{mm}$	$C_{HCl} = 7.8\ 0/0$	$K = 11.28$

Aux erreurs d'expériences près, K paraît constant; sa variation en admettant $L = C^{te}$, n'atteint pas 1 0/0 de sa valeur.

On a cherché à vérifier par l'analyse, à l'aide de prélèvements effectués lorsque l'équilibre est atteint, si les résultats étaient conformes à ceux trouvés par la méthode des variations de volume ce qui nous autoriserait alors à employer cette dernière.

Voici les résultats obtenus par réduction d'un chlorure de nickel neuf jusqu'au stade nickel, c'est-à-dire du chlorure mélangé de plus en plus de nickel, quatre opérations successives ayant été opérées dans le même tube à l'aide du dispositif indiqué (*fig.* 1).

1° $P = 760^{mm},1$	C 0/0 = 62.5 HCl	$K = 11.33$
2° $P = 588^{mm},3$	C 0/0 = 68.65 HCl	$K = 11.37$
3° $P = 306^{mm},6$	C 0/0 = 78.5 HCl	$K = 11.33$
4° $P = 197^{mm},3$	C 0/0 = 82.5 HCl	$K = 11.36$

Les résultats trouvés quoique légèrement supérieurs à ceux obtenus par la méthode des variations de volume sont du même ordre, ce qui nous autorise à adopter cette méthode pour nos déterminations. Celle-ci offre d'ailleurs l'avantage de nous renseigner à chaque moment sur le pourcentage, sur l'évolution de l'opération sans qu'il soit nécessaire de prélever jamais une partie de la phase gazeuse. Il nous est ainsi permis de renverser le système en changeant l'un des facteurs d'équilibre tout en conservant la somme des masses des constituants intacte et par conséquent de parcourir un cycle fermé.

Déterminations des courbes d'équilibre à température constante.

La surface d'équilibre a été déterminée par un réseau d'isothermes représentées chacune par l'équation $C = f(p)$. Chaque isotherme était déterminée par quatre expériences. Il fut ainsi entrepris quatre séries de quatre expériences pour les températures :

$$\theta = 310^\circ, \qquad \theta' = 340^\circ, \qquad \theta'' = 395^\circ, \qquad \theta''' = 445^\circ$$

Si l'on opère à température fixe, l'équation (3) se simplifie. On a :

$$\frac{L}{RT} + \log p + \log \frac{C_2^2}{C_1} = K$$

or :

$$\frac{L}{RT} = C^{te} = A$$

d'où :

$$\log p + \log \frac{C_2^2}{C_1} = K - A = C^{te}$$

ce qui est l'expression de la constante de Guldberg et Waage.

Il suffira donc de mesurer la pression totale de la réaction à l'équilibre et de déterminer les concentrations C_1 et C_2 par les variations de volume de la masse gazeuse au début et à la fin de la réaction.

Si : $V_0 =$ volume initial, $V_1 =$ volume final

on a :

$$C_{HCl} = \frac{2(V_1 - V_0)}{V_0} = \frac{2(N_k - N)}{N_k}$$

$N_k - N =$ augmentation du nombre des molécules au cours de la réaction.

En portant en abscisse les différentes valeurs de C_{HCl} et en ordon-

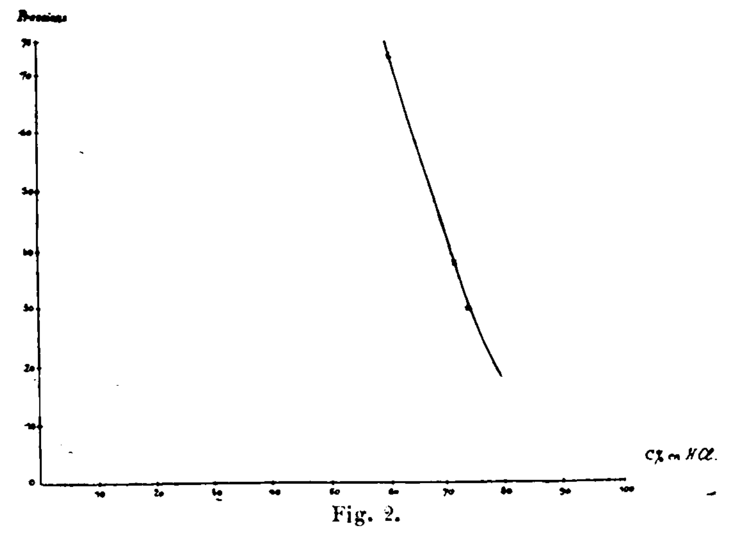


Fig. 2.

nées les pressions correspondantes, on obtiendra la courbe des variations de concentration des phases gazeuses HCl et H (*fig.* 2)

en fonction de la pression, chaque isotherme séparant le plan en deux zones, la zone supérieure ou région de la phase gazeuse H et la zone inférieure ou région de la phase gazeuse HCl, ces résultats étant acquis pour une température donnée.

Les résultats expérimentaux trouvés sont consignés dans le tableau ci-dessous. On y a joint les valeurs calculées en admettant la constante K = 11.28.

310° (P. E. de la diphénylamine)			340° (P. E. du phénanthrène)		
P	C_2 trouvé	C_2 calculé	P	C_2 trouvé	C_2 calculé
88.6	18.5	20.5	77.5	39.7	37.5
349.7	11.6	11.02	179.7	25.2	26.6
569.6	8.9	8.7	647.9	15.6	15.15
721.1	7.8	7.95	719.2	14.6	14.4
395° (P. E. de la phénylnaphtylamine)			**445° (P. E. du soufre)**		
P	C_2 trouvé	C_2 calculé	P	C_2 trouvé	C_2 calculé
45.9	65.5	65.5	300	74.4	74.4
277	47,7	49.5	370.7	71	71.3
512	37.9	39.8	379.2	72.2	71.1
670	34.2	35.8	730	60.4	60.25

En portant en abscisses les concentrations 0/0 en HCl et en ordonnées les pressions correspondantes, on obtient les courbes d'équilibres isothermes (*fig.* 2 et *fig.* 3) du système envisagé.

Un examen de ces tableaux montre que les résultats calculés par la formule d'équilibre sont très proches de ceux obtenus par l'expérience et qu'en conséquence la réaction étudiée vérifie bien les règles du déplacement d'équilibre, les écarts étant de l'ordre des erreurs d'expérience.

(Détermination de la surface d'équilibre.)

Elle résulte évidemment du réseau d'isothermes déterminées précédemment. On l'a représentée en admettant l'exactitude de la formule et en adoptant K = 11.28.

L'équation d'équilibre :

$$\frac{L}{RT} - \log p + \log \frac{C_2^2}{C_1} = K$$

va permettre par sa résolution pour des pressions p déterminées, de situer la surface d'équilibre du système envisagé en fonction

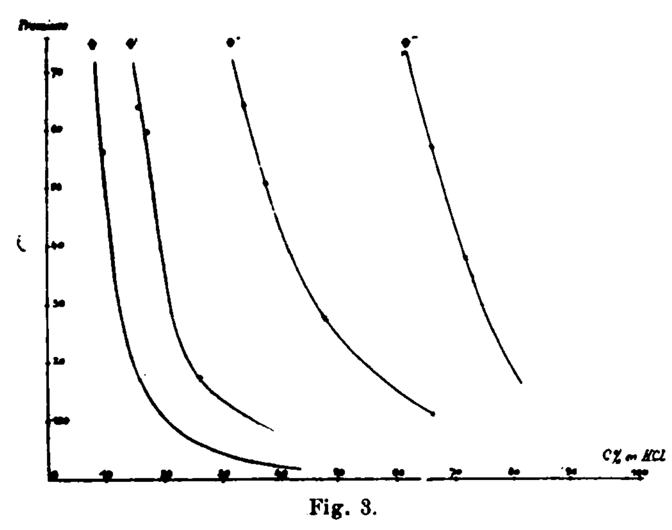


Fig. 3.

des trois coordonnées cartésiennes, pressions, températures et concentrations. On a pris comme température la valeur :

$$\theta_1 = 310^\circ, \quad \theta_2 = 340^\circ, \quad \theta_3 = 395^\circ, \quad \theta_4 = 445^\circ$$

il ne restera plus qu'à calculer les concentrations correspondantes pour des pressions constantes.

$$p = 760^{mm}, \quad p' = 100^{mm}, \quad p'' = 1^{mm}$$

ce qui nous donne les lignes d'intersection de la surface d'équilibre

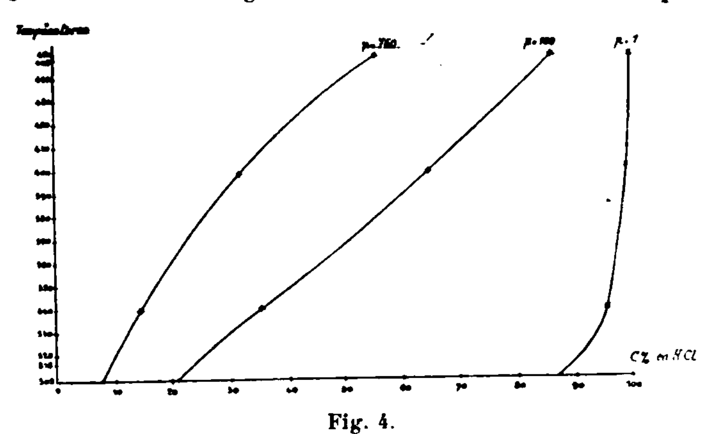


Fig. 4.

avec les trois plans des trois pressions précédentes (*fig.* 4 et 5).

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

$p = 760^{mm}$	Θ	C_1	$p = 100^{mm}$	Θ	C_1	$p = 1^{mm}$	Θ	C_1
»	310°	9.1	»	310°	20.6	»	310°	83.0
»	340	15.2	»	340	31.5	»	340	94.6
»	395	34.2	»	395	66.6	»	395	99.5
»	445	59.4	»	445	86.5	»	445	99.9

A l'aide de ces données, on a construit une perspective de cette surface à l'intérieur d'un cube où les quatre courbes isothermes sont indiquées par des flèches (*fig.* 5) et raccordées entre elles par les trois courbes à pressions égales correspondant aux trois plans :

$$p = 760^{mm}, \qquad p' = 100^{mm}, \qquad p'' = 1^{mm}$$

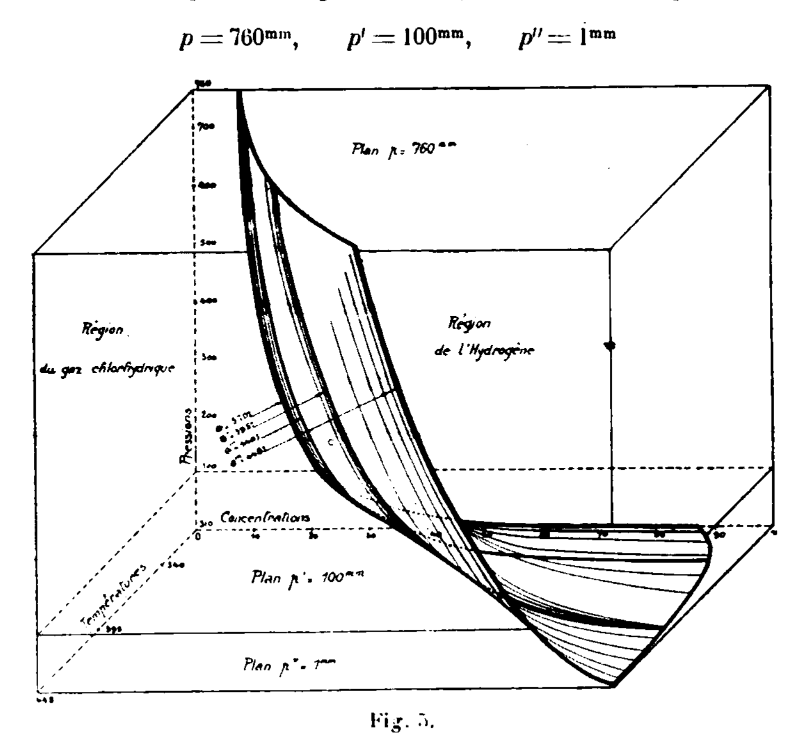


Fig. 5.

Cette surface convexe représente la zone de séparation dans l'espace des deux phases gazeuses H et HCl, en fonction de la température, de la pression et de la concentration, à la droite de la surface se trouve la phase de l'hydrogène en équilibre avec la phase gaz HCl située à gauche. Il est dès lors très facile a l'aide de ce schéma de déterminer pour un facteur d'équilibre donné du sys-

tème envisagé, les deux autres par une simple construction géométrique.

Au cours de ces expériences, il n'a jamais été constaté la formation d'un produit analogue à un chlorhydrate de chlorure signalé par Schutzenberger (1) dans l'action de l'hydrogène sur le chlorure de nickel à haute température. Il est vrai que ces déterminations d'équilibre ont été faites à plus basses températures, entre 300 et 450°, mais d'un autre côté, Richards et Cushman (2) dans la détermination du poids atomique du nickel, en partant du chlorure de nickel, supposent que le corps volatil cité par cet auteur n'était dû en réalité qu'à une simple volatilisation par entraînement gazeux du chlorure de nickel à haute température.

Réversibilité du système.

Dans le but de vérifier si la réversibilité du système est complète et s'il n'y avait pas de faux équilibre pour une température ou une pression donnée, on s'est adressé à un système en équilibre à 445°, renfermant donc une quantité de chlorure de nickel en grande partie réduit à l'état de nickel. Grâce à la méthode des variations de volume et par le dispositif représenté (*fig.* 1), il a été possible de suivre pas à pas l'évolution du phénomène en abaissant successivement la température de la réaction à 395°, 340°, 310° et 209°. La pression au début étant de 300 mm. et la teneur en HCl de 74,4 0/0. Par l'abaissement de la température, on devait obtenir de nouveaux équilibres par rétrogradation, c'est-à-dire par action de HCl sur le Ni réduit de son chlorure. Or, on a constaté qu'indépendamment de la diffusion entre les gaz qui dans un tube siphon s'opère en quelques heures (3 heures environ), les temps nécessaires pour obtenir ces nouveaux équilibres sont notablement plus longs que dans le sens de la réduction et cela d'autant plus que la température est plus basse. Cependant, en prolongeant suffisamment l'expérience, on parvient aux mêmes équilibres que dans le sens direct.

Les résultats ont été concluants jusque vers 310° ; à partir de cette température et pour les températures plus basses, la vitesse devient très faible, les temps de réaction étant notablement plus longs que ceux mis pour la diffusion complète des gaz, la durée de chauffe ayant été d'environ un mois.

En voici les résultats consignés dans les tableaux suivants (p. 564).

La détermination des équilibres successifs ont tous été effectués à froid, l'équilibre ne s'inversant pas ainsi comme nous l'avons vérifié à maintes reprises.

D'après ces expériences, on voit que l'action de HCl sur le nickel réduit de son chlorure est extrêmement lente, alors que le retour dans le sens direct obtenu en portant le tube de 209 à 445° est très rapide; quelques heures seulement. A 310° la valeur trouvée est notablement plus forte et à 209° la divergence s'accuse très grande,

(1) Schutzenberger, *C. R.*, 27 juillet 1891.
(2) *Proceeding Amer. Soc.*, t. 33 et t. 34, n° 13 by Richards et Cushman.

CYCLE

Volume initial en hydrogène........................ 11^{cc},15
Variation de la pression atmosphérique............ 760-771^{mm}

Degré	Date	Heure	Niveau du ménisque mercuriel	Pression d'équilibre	Concentration 0/0 en HCl correspondantes
15°	17 octobre 1921		76.36		0
↓					
445.0	18 octobre 1921	lectures à l'équilibre { 5h	64.57		
		5.30	64.39		
		5.45	64.40		
		5.50	64.46		
		6	64.44	300	
20.1	19 octobre 1921		68.55		$\frac{2(17.76-11.15)}{17.76}=74.4$
↓					
395.0	19 octobre 1921	2.18	66.35		
		2.28	67.42		
		3	68.17		
		4	68.40		
		6.45	68.91	252	
21.2	20 octobre 1921		70.66		55.1 Fquilibre non atteint
↓					
395.0		10	69.30		
		11	69.80		
		12	70.09		
		1	70.43		
		2	70.53		
		3	70.70		
		4	70.64		
		5	70.71		
		6	70.68	235	
20.6	21 octobre 1921		71.91		49.7 Equilibre atteint
↓					
340.0	21 octobre 1921	1	71.74		
		2	72.52		
		3	72.65		
		4	73.52		
		5	73.62		
340.0	22 octobre 1921	4	73.79		
		5	73.85		
		6	73.77	209	
13.2	23 octobre 1921		74.71		26.4 Equilibre non atteint

FERMÉ

Système en équilibre à 445°. $\left\{ \begin{array}{l} C_{HCl} = 74.4\ 0/0 \\ P = 300^{mm} \end{array} \right.$ retour à $\left\{ \begin{array}{l} C_{HCl} = 73\ 0/0 \\ P = 295^{mm} \end{array} \right.$

Degré	Date	Heure	Niveau du ménisque mercuriel	Pression d'équilibre	Concentration 0/0 en HCl correspondantes
340°0	23 octobre 1921	3h	73.89		
		4	73.88		
		5	73.92		
		6	73.89		
16.7	24 octobre 1921		73.97	208	26.1 Equilibre sensiblement atteint
↓					
310.0	25 octobre 1921		73.76		
	26 octobre 1921		73.80		
	27 octobre 1921		74.02		
	28 octobre 1921		74.25		
	29 octobre 1921		74.50	300	$\frac{2(12.33 - 11.15)}{12.33} = 19.1$
	30 octobre 1921		74.65		
	31 octobre 1921		94.91		
	3 nov. 1921		74.50		
	4 nov. 1921		74.10		18.3
Total 100 h. de chauffe et l'équilibre non atteint, car $C_{HCl} = 14.4\ 0/0$					
↓					
210.0	4 nov. 1921				
	↓				
	9 nov. 1921		74.50	184	$\frac{2(12.15 - 11.15)}{12.15} = 16.4$
Total 100 h. de chauffe et l'équilibre non atteint, car $C_{HCl} = 0.6\ 0/0$					
↓					
445.0	10 nov. 1921	2h	65.64		
		3	65.08		
		4	64.64		
		5	64.58		
		6	64.74		
↓					
19.9	11 nov. 1921		69.10	295	73

tout se passant comme si HCl n'attaquait plus Ni réduit à cette dernière température ; la raison pourrait en être trouvée dans la forme spéciale que prend le nickel réduit à haute température où il se présente vu au microscope sous forme de masses parallélipipédiques relativement grosses diminuant sa surface d'attaque. Si l'on prépare au contraire du nickel très divisé par réduction de l'oxyde à basse température (l'oxyde choisi a été $Ni(OH)^2$ obtenu par action de $NiCl^2 + KOH$ et eau de brome, la réduction ayant lieu dans l'appareil même avec de l'hydrogène durant une chauffe de 1000 h.), on constate que la vitesse de chloruration devient très rapide en rapport avec la diffusion des gaz.

Déjà, à 100°, ce nickel ainsi préparé réagit sur l'HCl sec; au bout de quelques heures, l'atmosphère d'acide chlorhydrique est remplacée par une atmosphère d'hydrogène, ainsi qu'un prélèvement de gaz suivi d'une analyse eudiométrique nous l'a démontré.

Il est donc permis de conclure que le mode de préparation du nickel réduit influe beaucoup sur la vitesse de réaction de ce métal vis-à-vis des gaz, la diffusion des gaz dans ce tube n'étant pas suffisante à expliquer la différence notable de vitesse existant entre le nickel réduit du chlorure à 445° qui ne réagit déjà plus sur HCl même après cinq jours de chauffe à 200° et le nickel réduit de l'oxyde qui à cette température réagit avec HCl en quelques heures.

En somme, dans les limites étudiées, l'équilibre :

$$NiCl^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2HCl$$

est déterminé avec exactitude par la formule en prenant $K = 11.28$.

Les concentrations à l'équilibre sont les mêmes, quel que soit le sens de la réaction.

II. — Etude de l'équilibre de réduction du chlorure de cobalt par l'hydrogène.

L'étude de l'équilibre du chlorure de nickel à l'aide du dispositif indiqué précédemment ayant fourni des résultats satisfaisants, il semblait assez logique d'appliquer la même méthode à l'étude parallèle du chlorure de cobalt, sel si voisin chimiquement du premier. Les premiers essais entrepris dans cette voie ne furent pas couronnés de succès et se montrèrent même des plus décourageants.

Les augmentations de volume observées et normalement dues à la réaction étaient assez inférieures à celles que l'on était en droit d'attendre par cette méthode. Le phénomène était d'ailleurs compliqué par le fait que l'augmentation de la masse gazeuse au début était assez rapidement suivie d'une diminution de volume très nette dont les variations étaient repérées par des visées cathétométriques successives de l'ascension progressive du ménisque mercuriel dans le tube. Si, d'un autre côté, on introduisait par la partie inférieure du tube une certaine quantité d'eau, celle-ci par son ascension venait recouvrir le ménisque mercuriel et provoquait aussitôt une diminution considérable de volume gazeux par dissolution d'HCl indiquant ainsi que la réaction avait eu lieu. Il était

de toute nécessité de déterminer très exactement les raisons de cette anomalie. Une des premières raisons à invoquer était la possibilité de traces d'oxychlorure souillant le sel employé et formées au cours de sa préparation. Cette impureté faussant les résultats au cours de la réaction de réduction, par formation de vapeur d'eau et dissolution consécutive du gaz chlorhydrique provenant de la réaction.

Pour éliminer cette cause d'erreur, un supplément de précautions s'imposait donc. A cet effet du chlorure de cobalt anhydre fut placé dans un tube-siphon bien desséché et rempli de gaz chlorhydrique sec.

En chauffant plusieurs heures à 450° l'oxyde de cobalt se trouvant à l'état d'impureté était rechloruré, tandis que la vapeur d'eau formée était extraite du tube en faisant le vide à l'aide d'une trompe à mercure munie d'une colonne à P^2O^5 et fixée sur le robinet de ce dernier. Dans ces conditions, il était permis de supposer qu'en introduisant à froid, dans le tube, de l'hydrogène pur et sec, il y aurait chance d'obtenir des résultats aussi satisfaisants que ceux fournis par le chlorure de nickel ; en réalité il n'en fut rien.

Comme les résultats obtenus étaient très différents, d'une expérience à l'autre sans liaison entre eux, il était fort peu vraisemblable de supposer la formation d'un corps secondaire qui aurait eu d'après cela des constantes chimiques bien définies. D'un autre côté la dessiccation du tube-siphon ayant été beaucoup mieux assurée que pour les expériences au chlorure de nickel, il fallait en chercher la raison ailleurs.

C'est alors que l'extrême vitesse d'hydratation superficielle du sel de cobalt anhydre beaucoup plus grande que celle du sel de nickel, nous fit penser que la cause d'erreur devait provenir de ce fait. Pour nous en assurer, le vide plusieurs fois répété fut opéré dans le tube-siphon en envoyant à chaque reprise du gaz hydrogène sec *(voir appareil fig.* 11), passant auparavant sur une longue colonne de P^2O^5. A chaque opération du vide, le chlorure de cobalt était chauffé à 300° pour le déshydrater totalement ainsi que toute la longueur du tube de façon à obtenir la dessiccation complète de l'appareil, le sel anhydre étant en effet un énergique déshydratant à froid de toute l'atmosphère du tube (voir calorimétrie, la dissolution du bromure de cobalt dans l'eau). En prenant tous ces soins, lesquels exigeaient une durée minimum de 24 heures, nous avons refait une expérience de réduction avec de l'hydrogène sec. Les mesures successives de l'évolution de la réaction étant déterminées par la méthode des variations de volume : les résultats furent ensuite vérifiés par un prélèvement de la phase gazeuse à l'équilibre.

En voici les résultats consignés ci-dessous :

Poids du chlorure de cobalt................	= 0gr,427
Volume du petit tube à chlorure de cobalt..	= 1cc
— du tube-siphon......................	= 117cc,50
— du gaz hydrogène au début.........	= 68cc,46
Pression atmosphérique..................	H = 767,3

Date	Température de chauffe	Tempe	Niveau du mercure
		h	cm
9 juin 1923.......	θ = 445°	4.085	37.81
		4.10	37.51
		4.15	36.92
		4.20	36.52
		4.25	36.16
		4.35	35.72
		4.50	34.98
		5.10	34.36
		5.15	34.27
		6.15	32.74
		7.085	31.39
....	....	....	....
11 juin 1923.......	18°,8		36.38

Volume de la phase gazeuse à 0,76 = 78cc,37.

$$C\ 0/0\ HCl = 2\ \frac{(78.37 - 68.46)}{78.37} = 25{,}929$$

L'équilibre après 3 heures n'étant pas atteint, une nouvelle chauffe à 445° fut opérée le 11 juin.

H = 767.6

Date	Température de chauffe	Temps	Niveau mercuriel
		h	cm
11 juin...........	445°	2.20	33.98
		2.21	33.80
		2.23	33.56
		2.25	33.39
		2.30	33.09
		2.55	32.56
		3.15	32.32
		4	31.81
		4.20	31.81
		6.20	31.42
		8.20	31.24
....	....	....	....
12 juin...........	20.4	2	34.89

Volume de la phase gazeuse V 0,76 = 80cc,64

C 0/0 HCl = 30cc,20

D'après la lecture de la variation de hauteur du ménisque mercuriel pour la température d'ébullition du soufre, l'équilibre semble sensiblement atteint; cependant pour obtenir l'équilibre total, une nouvelle chauffe à 445° fut opérée :

	Date	Température de chauffe	Temps	Niveau mercuriel
			h	cm
H = 769.6	12 juin	445°	2.32	32.34
			2.35	32.16
			2.45	31.88
			2.50	31.95
			3	31.88
			3.20	31.82
			5.02	31.39
			6.02	31.38
	....	....	....	....
H = 760.8	13 juin	17.3	2	34.86

Volume de la phase gazeuse $V_{0,76} = 80^{cc},76$

HCl 0/0 = 30.46

Pression d'équilibre H = 640^{mm}

Prélèvement de la phase gazeuse :

	Date	Température de chauffe	Temps	Température ambiante	Pression atmosphérique	Ménisque mercuriel
Au prélèvement.......	13 juin	445°	3^h34	22°	751.3	31.50
Après le prélèvement..	13 juin	445	3.35	21.8	761.3	50.26

Titrage de HCl par ..... NaOH $\frac{N}{50} = 9^{cc},84$

Volume du gaz extrait.. $V_{0\ 76} = 32^{cc},24$

$$\text{HCl } 0/0 = \frac{9.84}{32.24} = 30.52$$

Pression d'équilibre..... H = 640^{mm}

Conclusion :

C 0/0 HCl { Méthode de variations de volume → 30.46
Méthode de prélèvements........ → 30.52

En poussant la dessiccation à l'extrême du tube-siphon et la

déshydratation totale du chlorure de cobalt, l'absorption par ce sel du gaz HCl étant pratiquement nulle, les résultats deviennent comparables par les deux méthodes.

Cependant, malgré cette concordance entre les deux méthodes, nous avons accordé notre préférence à celle des prélèvements, qui dans le cas présent nous a paru plus pratique, vu l'extrême difficulté qu'il y avait d'obtenir la déshydratation totale des dernières traces du sel anhydre dans un tel dispositif.

Principe de la méthode. — Les prélèvements gazeux ont été effectués en adjoignant au tube à expérience (*fig.* 1) un tube réservoir jaugé **A** représenté (*fig.* 7), muni à chacune de ses deux extrémités d'un robinet à vide et dont la tubulure de l'un d'entre eux pénètre dans celle du tube siphon, tandis que l'autre extrémité est réunie à une trompe à mercure.

Par un jeu de robinets appropriés, on effectue le vide dans le tube réservoir, ce qui permet ensuite de prélever dans le tube siphon une partie aliquote de la phase gazeuse à analyser à la température même de la réaction, lorsque l'équilibre est atteint. Des mesures cathétométriques du niveau mercuriel de ce tube, exécutées avant et après l'extraction du gaz, donneront successivement la pression d'équilibre du système envisagé et la pression de la masse gazeuse lors de son prélèvement. A l'aide de cette dernière donnée, ayant en plus la température et le volume du tube réservoir, on aura toutes les indications nécessaires pour la détermination $V_0 76$ de la masse gazeuse prélevée.

(Le mode de chauffage adopté était identique à celui utilisé dans l'étude du chlorure de nickel.)

Il ne reste plus qu'à effectuer l'analyse chimique de cette dernière. A cet effet on peut opérer par deux méthodes différentes :

a) Par volumétrie;

b) Par titrimétrie.

a) *Par volumétrie.* — Cette méthode consiste essentiellement à ouvrir le tube réservoir sur de l'eau bouillie pour dissoudre HCl. Le volume d'hydrogène étant déduit par différence entre le volume total du gaz prélevé, moins le volume correspondant au poids d'eau rentré.

Le volume du gaz chlorhydrique s'obtenant par différence entre le volume d'hydrogène calculé et le volume gazeux total;

b) *Par titrimétrie.* — Après avoir absorbé l'eau comme précédemment dans le tube réservoir, on fait écouler celle-ci dans un vase de bohème et on titre l'acide chlorhydrique qu'elle contient par un titrage alcalimétrique à l'aide d'une solution de soude $n/50$. En convertissant le poids d'HCl trouvé en volume gazeux à 0° et 76 cm. on aura, par soustraction du volume gazeux total, le volume d'hydrogène restant.

Dans la première méthode et pour des prélèvements opérés sous faibles pressions ne comportant qu'une masse gazeuse très restreinte et une proportion d'hydrogène très faible (quelques centimètres cubes seulement), l'eau bouillie introduite dans le tube réservoir expulsait néanmoins sous cette grande dépression quelques bulles gazeuses augmentant et faussant d'autant le volume gazeux d'hy-

drogène connue par différence. Par contre, la méthode par titrimétrie déterminant le volume d'hydrogène par différence entre le volume total du tube jaugé et celui d'HCl connu par un dosage à l'aide d'une liqueur alcaline n'était pas affectée de cette cause d'erreur. On conçoit aussitôt que la précision de cette méthode nécessitait l'emploi d'hydrogène essentiellement pur, les impuretés de ce dernier étant susceptibles de se concentrer dans le volume gazeux restant. C'est pour cette raison que le remplissage des tubes à expérience d'hydrogène préparé au laboratoire s'est effectué avec toute la rigueur possible, pour éviter d'une part, la présence de vapeur d'eau et, d'autre part, celle de gaz étrangers comme l'azote ou l'oxygène.

Préparation de l'hydrogène pur.

L'appareil employé est celui indiqué (*fig.* 11) dans l'étude cinétique des gaz, chapitre VI. L'hydrogène était obtenu à l'aide d'un appareil à dégagement C, renfermant de l'acide sulfurique et du zinc chimiquement purs, exempts d'arsenic et suivi d'un tube en U, L' renfermant de la ponce sulfurique, puis d'un tube horizontal K' d'un mètre de long, rempli de billes de verre noyées dans de l'anhydride phosphorique. D'autre part, tout ce dispositif était relié à une trompe à mercure permettant de faire le vide préalable dans tout l'appareil. A l'aide de ces précautions on pouvait espérer obtenir de l'hydrogène pur et sec ; on a vérifié par un dosage précis qu'il en était bien ainsi.

Dosage de l'hydrogène.

Il a été effectué par réaction de l'hydrogène (1) sur AgOH à 100°. L'équation étant la suivante :

$$AgOH + H = Ag + H^2O$$

Un tube siphon sans robinet fut vidé d'air à l'aide d'une trompe à mercure et rempli d'hydrogène obtenu par l'appareil producteur C, puis parcouru par un courant de ce même gaz (*fig.* 11). De l'hydrate d'argent placé dans un petit tube ayant été glissé dans la petite branche du tube siphon, celle-ci fut ensuite scellée à son extrémité puis redressée de façon à pouvoir la chauffer avec l'hydrate d'argent au bain-marie bouillant. La grande branche reposait sur un verre rempli de mercure.

D'après cela, les résultats d'expériences obtenus furent les suivants :

Pression initiale du gaz..............	$583^{mm},0$
Pression finale du gaz..............	$13^{mm},6$
Température du tube................	$15°,8$
Tension de la vapeur d'eau à (15°,8)..	$13^{mm},4$

L'impureté de l'hydrogène était de l'ordre de 1/2000.

(1) Colson, 5 février 1900.

La pression résiduelle du tube était sensiblement celle de la tension de la vapeur d'eau produite; l'hydrogène ainsi préparé était pratiquement pur et en conséquence nous permettait de considérer tous les équilibres obtenus comme dus à l'hydrogène seul et dans le cas du cobalt nous permettait de calculer ce gaz par différence dans les expériences titrimétriques indiquées plus haut.

Préparation du chlorure de cobalt.

Il fut obtenu en partant du chlorure de chloropentammine cobaltique que l'on calcine ensuite à l'air. Il fut après purifié de toutes traces d'oxychlorures en le chauffant à 450° dans un courant d'HCl sec.

En voici les résultats d'analyse :

Dosage du chlore (AgCl) < Théorique. 54.61 0/0 ; Trouvé.... 54.39 0/0

Dosage du cobalt (électrolytique) < Théorique. 45.39 0/0 ; Trouvé.... 45.29 0/0

Résultats d'expériences.

La purification des matériaux d'étude ayant été ainsi poussée à l'extrême, d'autre part la méthode pour l'analyse des gaz par titrimétrie mise au point, une série d'expériences fut entreprise en vue de la détermination de l'équilibre de réduction du système :

$$COCl^2 + H^2 \rightleftarrows CO + 2HCl.$$

Voici, à titre d'exemple, les résultats numériques d'une expérience :

Température de chauffe	Pression d'équilibre au prélèvement	Pression du gaz prélevé	Température du gaz prélevé	Volume du tube réservoir	Volume du gaz prélevé à 0-76°	Volume de HCl par titrimétrie	Concentration en HCl 0/0
θ = 445°	672mm,4	464mm,4	23°,1	58cc,52	39cc,16	10cc,66	27.4

Les différentes valeurs trouvées à température constante pour des pressions variables sont les suivantes :

θ = 445°	p = 672,9 mm	C 0/0 HCl = 27.4
(1)	p = 656,5	C 0/0 HCl = 28.6
(2)	p = 522,5	C 0/0 HCl = 31.5
(3)	p = 475,2	C 0/0 HCl = 32.1
(4)	p = 340,0	C 0/0 HCl = 42.2

En portant en abscisses les concentrations en HCl 0/0 et en ordonnées les pressions d'équilibre, on obtient la courbe représen-

tative de l'équilibre de réduction de ce système pour la température de 445° (*fig.* 6). Si l'on compare ces resultats avec ceux de $NiCl^2$ obtenus à la même température, on voit que la teneur en HCl pour ce dernier sel est beaucoup plus élevée que pour $COCl^2$, ce qui

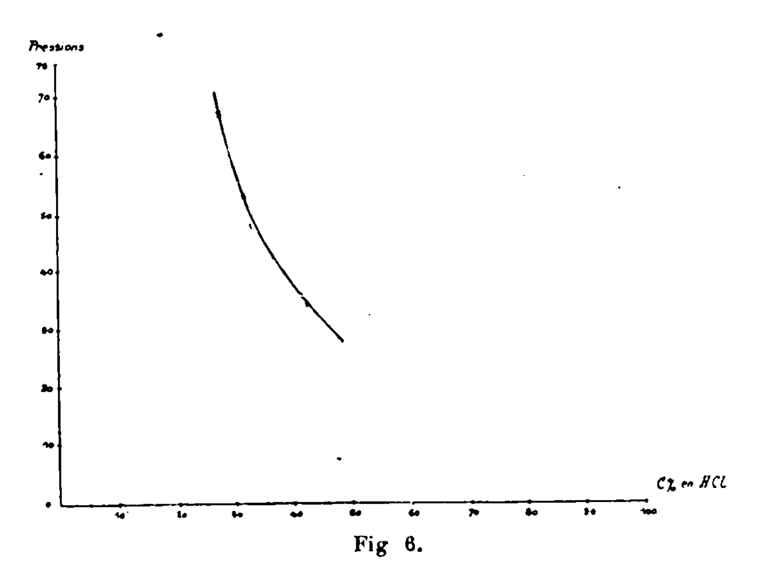


Fig 6.

serait en rapport avec la chaleur de formation de $COCl^2$ ($74^{cal},7$), plus élevée que celle de $NiCl^2$ ($72^{cal},7$).

Détermination de la constante d'équilibre K.

Si l'on applique au chlorure de cobalt la même équation d'équilibre que pour le chlorure de nickel en prenant comme chaleur de réaction $L = 32,700$ et en considérant L constant dans nos réactions, sa variation avec la température étant négligeable par rapport aux erreurs d'expériences, on obtient les équations d'équilibre suivantes :

$$(1) \qquad \frac{32.000}{4.571 \times 718} + \log \frac{656.5}{760} + \log \frac{(28.6)^2}{71.4} = K = 10.91$$

$$(2) \qquad \frac{32.000}{4.571 \times 718} + \log \frac{522.3}{760} + \log \frac{(31.5)^2}{68.5} = K = 10.91$$

$$(3) \qquad \frac{32.000}{4.571 \times 718} + \log \frac{475.2}{760} + \log \frac{(32.1)}{67.9} = K = 10.89$$

Les valeurs de la constante d'équilibre K sont très sensiblement les mêmes si l'on adopte $K = 10,90$ comme valeur moyenne, on voit qu'elle est très peu inférieure à celle de $NiCl^2$ où $K = 11,28$.

La constante de Guldberg et Waage pour $\theta = 445°$ donne des valeurs assez satisfaisantes.

On a :

$$COCl^2 + H^2 = CO + 2HCl$$
$$\qquad\qquad p^1 \qquad\qquad p^2$$

ou :

$$\frac{p_2^2}{p^1} = k \quad \text{avec} \quad P = p_1 + p_2$$

$$P \begin{cases} 656.5 \\ 522.3 \\ 475.2 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad k \begin{cases} 75.3 \\ 75.8 \\ 72.2 \end{cases}$$

La troisième valeur est un peu faible, ceci tient à ce que l'analyse des gaz prélevés a été faite à l'aide de la première méthode (volumétrie) qui donne, ainsi que nous l'avions fait remarquer, des valeurs trop fortes en hydrogène.

Il n'a pas été entrepris d'autres déterminations à d'autres températures, la vérification complète de la formule ayant été faite sur le chlorure de nickel.

III. — Étude de l'équilibre de réduction du bromure de nickel par l'hydrogène.

La réduction du bromure de nickel par l'hydrogène ne s'effectuant pratiquement pas au-dessous de 445°, les déterminations de l'équilibre de ce sel avec l'hydrogène ont été faites à cette température

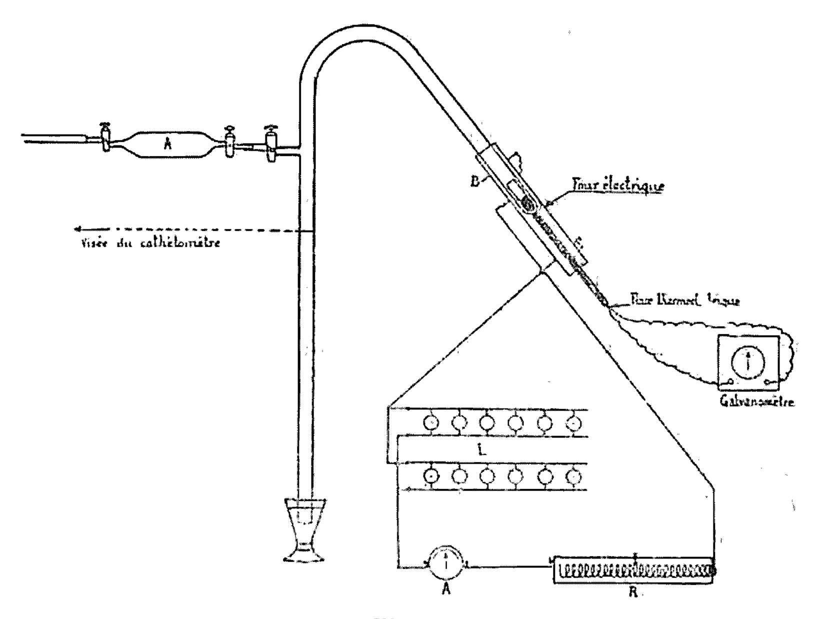


Fig. 7.

et pour une autre beaucoup plus élevée, soit 575°. Cette dernière température a nécessité l'emploi d'un four électrique, aucune substance organique ne possédant un point d'ébullition aussi élevé. Le disposif de l'appareil utilisé est celui représenté (*fig.* 7); il consiste dans l'emploi d'un tube siphon comme dans les expériences

précédentes, renfermant dans la partie inférieure de la petite branche la substance à étudier, soit le bromure de nickel disposé dans un petit tube B, le tout étant chauffé au four électrique. L'obtention et la régularisation de la température étaient obtenues à l'aide d'une résistance en série R et d'une résistance à lampe L en dérivation. La température était mesurée d'autre part à l'aide d'un couple thermo-électrique placé dans un tube de quartz au contact de la pointe du tube à réaction et relié d'autre part à un galvanomètre gradué en 1/10 millivolts. La méthode d'analyse par prélèvements gazeux a été maintenue. L'hydrogène employé à la réduction a été obtenu à l'aide de l'appareil générateur C (*fig.* 11); quant au bromure de nickel, des soins spéciaux ont été apportés à sa préparation.

Préparation du bromure de nickel.

La nécessité d'obtenir un bromnre de nickel pur (1), exempt de métaux et d'halogènes étrangers, ainsi que d'oxybromures s'imposait. Pour parvenir à ce but, l'appareil suivant fut employé (*fig.* 8).

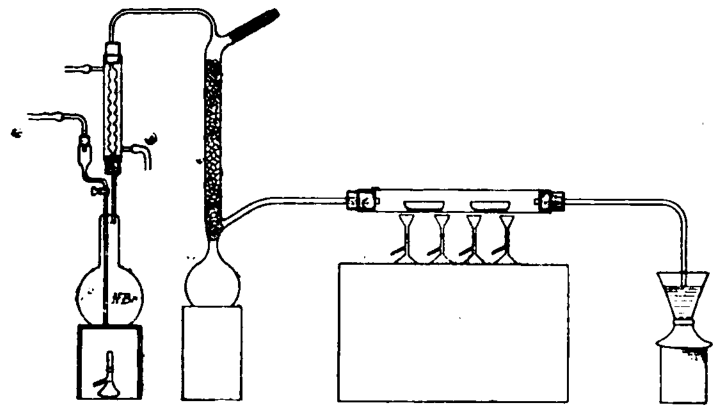


Fig. 8.

Pour éviter tout dégagement possible d'hydrogène phosphoré au cours de la préparation de l'acide bromhydrique, on s'est servi d'une solution d'acide bromhydrique très pure et très concentrée. Enfin, pour chasser l'air susceptible de décomposer cet acide à 500°, tout l'appareil producteur de ce gaz fut construit en verre pyrex soudé, ce qui permit d'établir un vide préalable partiel dans l'appareil. Le gaz bromhydrique provenant de la solution légèrement chauffée traverse un petit réfrigérant à boule, puis une colonne de bromure de calcium fondu; de là il se rend dans un tube de porce-

(1) Je ne saurais trop insister sur ce point, car l'obtention d'un bromure contenant des traces de chlorures, nous fit chercher durant un mois la raison du pourcentage trop élevé du gaz acide dans cet équilibre, la réduction du chlorure plus facile l'emportant sur celle du bromure.

laine contenant des nacelles remplies de chlorure de nickel pur chauffées vers 500°, l'excès du gaz se dissolvant dans une solution de potasse disposée dans un verre à la sortie du tube.

Sous l'action du gaz bromhydrique et à 500°, l'acide chlorhydrique est totalement déplacé, tandis que le chlorure se transforme en bromure. Le courant gazeux fut prolongé à deux reprises pendant 4 heures chacune, sur le bromure de nickel à chaud, puis laissé à refroidir dans le tube de porcelaine. Le sel fut ensuite rapidement extrait pour éviter son hydratation (très rapide dans le cas du bromure de cobalt) et placé dans le vide 24 heures en présence de potasse en plaques avant d'être renfermé dans un tube très sec, puis scellé.

L'appareil de la figure 8 permet d'introduire très facilement la solution bromhydrique dans le ballon à l'aide d'un tube à entonnoir et de le vider aussi aisément par l'intermédiaire d'une trompe à eau. Grâce à ce dispositif, on est à l'abri des vapeurs incommodes de brome et son maniement en est relativement aisé.

Résultats d'analyse.

Brome ($AgBr^2$)	théorique.	73.16 0/0
	dosé	73.12
Nickel (électrolytique)	théorique.	26.84
	dosé	26.52

Le bromure de nickel obtenu était exempt de phosphore et de cobalt du fait que le chlorure de nickel employé à sa préparation était très pur; il se présente sous forme de paillettes bronzées.

Déterminations de l'équilibre de réduction du bromure de nickel par l'hydrogène.

L'étude du bromure de nickel exige des soins tout à fait spéciaux. Tout d'abord son hydratation possible nécessite une dessiccation très poussée du tube à expérience; de plus, tout bromure exige un vide très grand dans l'appareil pour éviter les traces d'air qu'il peut renfermer et qu'il n'abandonne d'ailleurs que chauffé dans ces conditions à 300°, cette précaution est indispensable, si l'on ne veut pas décomposer ultérieurement l'acide bromhydrique formé au cours de la réaction (575°). Enfin, ce dernier attaque très facilement la surface du ménisque mercuriel du tube à réaction. Le mercure a été protégé contre cette attaque par une légère couche d'huile de vaseline bouillie; grâce à cette dernière précaution, il est possible d'opérer dans les mêmes conditions qu'avec les chlorures.

Toutes ces expériences ont été exécutées comme précédemment dans du verre pyrex, ce dernier pouvant supporter des températures de 600° sans s'attaquer ni se déformer.

Les expériences ayant porté sur deux températures différentes,

$\theta' = 445$ et $\theta'' = 575$, pour différentes pressions, les résultats trouvés sont les suivants :

θ'	Pressions en mm.	Concentrations en HBr mm.	θ''	Pressions en mm.	Concentrations en HBr mm.
445°	691	C = 20.7	575°		
	534	C = 24.5		743.9	77.5
	402	C = 27.8		569.2	82.81
	316.1	C = 28.1		420	84.98
	126	C = 43			
	79	C = 48.4			

En portant en ordonnées les pressions et en abscisses les concentrations on obtient les deux courbes représentées (*fig.* 9).

L'aspect de ces deux courbes montre que la réduction du bro-

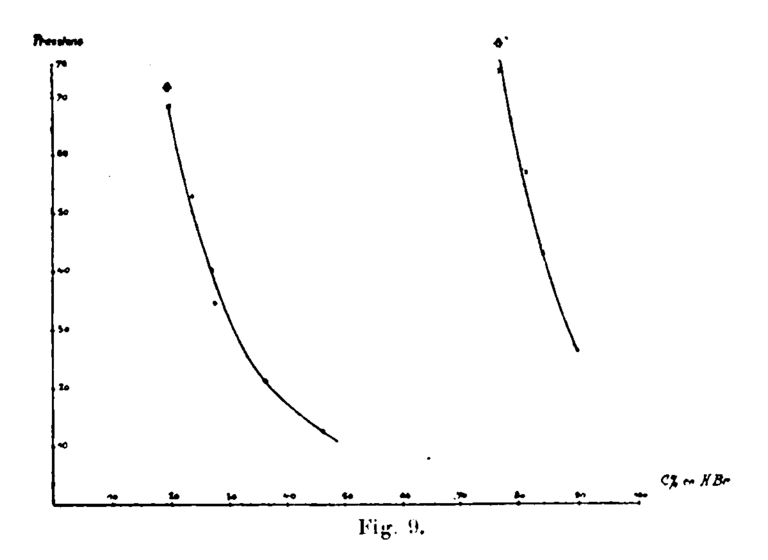


Fig. 9.

mure de nickel par l'hydrogène croît bien avec la température et décroît au contraire avec la pression comme l'indiquent les lois du déplacement de l'équilibre.

1° *Détermination de la constante d'équilibre K, du système divariant* $NiBr^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2\,HBr$.

L'équation de la formule générale d'équilibre établie au chapitre I s'applique ici intégralement, mais dans ce cas une difficulté est intervenue en ce sens que la chaleur de formation du bromure de nickel n'est pas indiquée dans les tables des constantes physiques internationales. Une seule série de mesures effectuées pour

une seule température θ ne pouvait donc plus suffire pour calculer la valeur de la constante K. Pour la déterminer le plus exactement possible on a été conduit à entreprendre une série d'expériences à deux températures θ et θ′ aussi éloignées que possible. Ces données expérimentales étant acquises, le problème se ramenait alors à la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues, L chaleur de réaction, K constante d'équilibre du système.

Les données expérimentales étant les suivantes :

$$T_1 = 848^\circ \begin{cases} C_1 = 82.81 \text{ HBr} \\ p_1 = 569^{mm},2 \end{cases} \qquad T_2 = 718^\circ \begin{cases} C_2 = 20.7 \text{ HBr} \\ p_2 = 691^{mm} \end{cases}$$

Les deux équations d'équilibre s'écrivent :

$$(1) \qquad \frac{L}{54.71 \times 848} + \underbrace{\log \frac{569.2}{760} + \log \frac{(82.81)^2}{27.19}}_{1} = K =$$

$$(2) \qquad \frac{L}{54.71 \times 848} + \underbrace{\log \frac{691}{760} + \log \frac{(20.7)^2}{78.3}}_{2}$$

L'ensemble des terme en log (1) et (2) sont constants, ce sont en effet les constantes k_1 et k_2 du Guldberg et Waage pour les températures $T_1 = 848$ et $T_2 = 718$.

En les calculant, on trouve $k_1 = 2,43$ $k_2 = 0,69$.

En éliminant L entre les équations (1) et (2), on obtient pour la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{1565.2}{130} = 12.04$$

Si nous prenons d'autres données expérimentales :

$$T_1 = 848^\circ \begin{cases} C_1 = 84.98 \text{ HBr} \\ p_1 = 420^{mm},2 \end{cases} \qquad T_2 = 718^\circ \begin{cases} C_2 = 18.4 \text{ HBr} \\ p_2 = 79^{mm} \end{cases}$$

on trouve : k_1 2.425, $k_2 = 0.675$

et : $$K = \frac{15.71}{130} = 12.07$$

D'autres déterminations à d'autres pressions pour les résultats expérimentaux à 445° et 575° montrent que la valeur de la constante K est comprise entre 12 et 12.10. Nous adoptons pour celle-ci la valeur moyenne :

$$K = 12.05$$

2° *Détermination de la chaleur de réaction L du système étudié* $NiBr^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2\,HBr$.

L'étude des équilibres de réduction de bromure de nickel par l'hydrogène peut nous permettre de calculer cette valeur.

On pourrait déjà la retirer de l'équation (1) sachant que

$K = 12.05$, mais nous préférons la calculer directement en éliminant K entre les deux équations d'équilibres (1) et (2).

Il vient toute réduction faite :

$$L = 36^{cal},91$$

La chaleur de réaction L à $+15°$ pour le système envisagé est égale à 36,9, elle est nettement supérieure à celle du système :

$$NiCl^2 + H^2 \text{ égale à } 30.7$$

3° *Détermination de la chaleur de formation du bromure de nickel anhydre.*

L'équation du système :

$$NiBr^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2HBr \quad (-36.9)$$

avec : $2(HBr)_{gaz} = 2(HBr + 12.3)$ (1)

donne : $Ni + Br^2_{gaz} \rightarrow NiBr^2 + 61.5$

4° *Détermination de la chaleur de dissolution du bromure de nickel anhydre.*

La chaleur de formation du bromure de nickel hydraté dissous est égale (2) :

à : $Ni + Br^2_{gaz} + \text{eau} = NiBr^2 \text{ dissous} + 79^{cal},7$

il est facile, connaissant la chaleur de formation du bromure anhydre d'en déduire par différence la chaleur de dissolution du sel anhydre :

On a : $\varphi = 79.7 - 61.5 = 18^{cal},2$

Conclusions. — La réduction du bromure de nickel par l'hydrogène s'effectue à une température supérieure à celle du chlorure, la réaction est en effet, dans ce sens et pour le premier cas, plus endothermique.

$L = 36.7$ au lieu de 30.7 et la constante $K = 12.05$ au lieu de 11.28 pour $NiCl^2$.

La dessiccation totale du bromure et du tube est indispensable pour une bonne réussite, ainsi certaines opérations de réduction ne produisant que quelques centimètres cubes de gaz bromhydrique, 1/200 cc. d'eau serait capable de les dissoudre totalement, ces expériences, pour être précises, n'admettent donc point la moindre trace d'eau.

Au point de vue catalytique, la préparation du nickel par le chlorure est plus intéressante que celle du bromure, attendu que sa température de réduction est nettement plus basse et, de plus, son emploi plus aisé, le pourcentage en gaz acide étant beaucoup plus élevé et permettant, d'autre part, l'obtention d'un nickel réduit plus actif au point de vue de son pouvoir réactionnel en synthèses chimiques.

(1) Berthelot, *Thermochimie*, t. 2, p. 53.
(2) Berthelot, *Thermochimie*, t. 2, p. 302.

IV. — Étude de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène.

A l'exemple du bromure de nickel, la réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène ne s'effectue pas pratiquement au-dessous de 445°, l'étude de l'équilibre de réduction de ce sel fut faite également à deux températures les plus éloignées possible 445° et 575° sans altérer le verre pyrex employé à ces déterminations ; le dispositif utilisé est identique à celui du bromure de nickel. Là, comme pour le chlorure de cobalt et pour les mêmes raisons d'hydratation extrêmement rapide de ce sel, la méthode des prélèvements à l'aide du tube réservoir (*fig.* 7) était préférable, les résultats obtenus par cette méthode étant plus satisfaisants.

Préparation du bromure de cobalt.

La préparation a été calquée sur celle du bromure de nickel, à savoir en chauffant du chlorure de cobalt dans un courant de gaz bromhydrique sec à 500°. Ce sel soumis à l'analyse nous a donné les résultats suivants :

Dosage du brome (AgBr)	théorique.	73.06 0/0
	trouvé....	72.96
Cobalt (électrolytique)	théorique.	26.94
	trouvé....	26.72

Détermination de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène.

Le produit obtenu est très hygroscopique et exige des soins tout particuliers pour opérer avec le sel anhydre. Le tube à expérience bien desséché et renfermant le bromure de cobalt pur fut rempli à plusieurs reprises d'hydrogène sec (obtenu à l'aide de l'appareil C (*fig.* 11) en effectuant le vide entre chaque remplissage et en chauffant alors le sel vers 300°. Dans ces conditions, le bromure qui s'est légèrement hydraté superficiellement au cours de la préparation de l'expérience reprend la couleur verte caractéristique du sel anhydre. En opérant ainsi, on constate à l'expérience que l'évolution du système avec augmentation de volume est régulière :

$$CoBr^2 + H^2 \rightarrow Co + 2HBr$$

la moindre trace se signalant bientôt par une diminution de volume due à la formation d'HBr et sa dissolution consécutive dans l'eau d'hydratation du sel.

Toutes nos déterminations ont été faites lorsque le volume du gaz du tube ne variait plus, alors que l'on était en pleine opération de chauffe. De cette façon la pression existante dans le tube et mesurée à l'aide du cathétomètre au moment du prélèvement, correspondait bien à la pression d'équilibre de la phase gazeuze.

Les résultats obtenus par cette méthode sont consignés ci-dessous :

$\theta = 445°$ ..	$p = 656.1$....	C_{HBr} 0/0 = 8.7
	$p_1 = 471.6$....	$C_1 = 10.15$
	$p_2 = 333.5$....	$C_2 = 13.13$
	$p_3 = 226.1$....	$C_3 = 15.25$
	$p_4 = 145.5$....	$C_4 = 18.16$
$\theta = 576°$ ..	$p = 706$	C 0/0 = 50.9
	$p_1 = 483.3$	$C_1 = 58.9$
	$p_2 = 243.5$	$C_2 = 71.7$

En portant en abscisses les concentrations en HBr 0/0 et en ordonnées les pressions, on obtient les deux courbes θ et θ' représentées (*fig.* 10) de l'équilibre de réduction du système divariant :

$$CoBr^2 + H^2 \rightleftarrows Co + 2HBr$$

pour : $\theta = 445$ et $\theta' = 575$

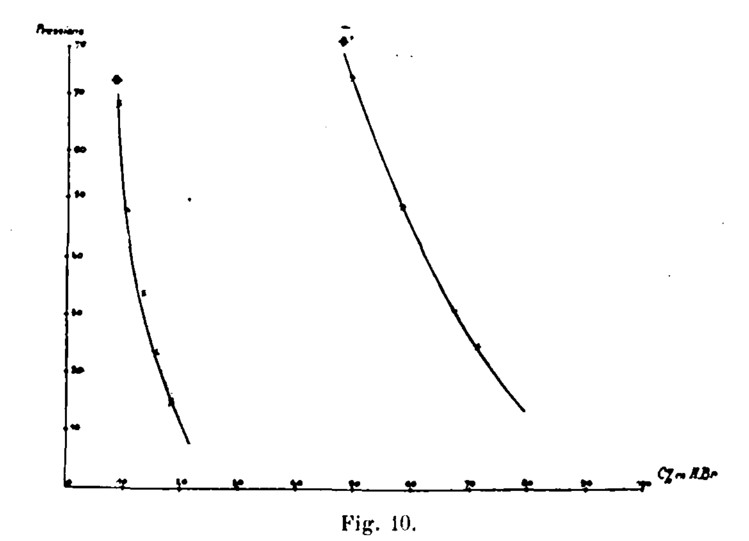


Fig. 10.

La réaction dans le sens de la réduction est encore plus faible que pour celle du bromure de nickel ; on verra d'ailleurs plus loin que dans le premier cas la réaction est plus endothermique.

1° *Détermination de la constante d'équilibre K du système $CoBr_2 + H_2 \rightleftarrows Co + 2HBr$.*

La détermination de cette dernière a été calquée sur celle du bromure de nickel. La chaleur de formation du bromure de cobalt anhydre n'étant pas indiquée dans les tables de constantes physiques, on a entrepris également une série de mesures pour deux températures aussi éloignées que possible. L'étude des équations d'équilibre à deux températures données nous

permet de calculer la constante d'équilibre K par élimination de L entre ces deux équations :

Pour les données expérimentales suivantes :

$$\theta = 848^{\circ} \begin{cases} p_1 = 183.3 \\ C_1 = 58.5 \text{ HBr} \end{cases} \quad \text{et} \quad \theta' = 718^{\circ} \begin{cases} p_2 = 141.5 \\ C_2 = 18.16 \text{ HBr} \end{cases}$$

on trouve :

$$k_1 = 1.72$$
$$k_2 = 1.87522$$

et :

$$K = \frac{1.547}{140} = 11\ 90$$

Si l'on effectue le même calcul avec les données expérimentales suivantes :

$$\theta = 848^{0} \begin{cases} p_1 = 706 \\ C_1 = 50.9 \text{ HBr} \end{cases} \qquad \theta' = 718^{\circ} \begin{cases} p_2 = 655.1 \\ C_2 = 8.7 \text{ HBr} \end{cases}$$

on trouve :

$$k_1 = 1.69$$
$$k_2 = 1.855$$

ce qui donne pour :

$$K = \frac{1541.4}{130} = 11.85$$

En prenant les valeurs extrêmes calculées pour K à l'aide des résultats expérimentaux obtenus à 445° et 575°, la constante d'équilibre varie entre 11.85 et 11.90; elle est un peu inférieure à la constante du bromure de nickel, mais légèrement supérieure à celle du chlorure de nickel et cobalt. Nous prendrons pour K la valeur moyenne :

$$K = 11.87$$

2° ***Détermination de la chaleur de réaction L_{15} du système étudié $CoBr^2 + H^2 \rightleftarrows Co + 2HBr$.***

Les mesures de l'équilibre de réduction pour deux températures différentes nous permettent également d'en déduire la valeur L_{15} par élimination de K entre les deux équations générales d'équilibres.

En appliquant la formule (1) obtenue pour le bromure de nickel, on tire :

$$L = 27.82 \times 1.41 = 39^{cal},2 \quad \text{à} \quad +15^{o}$$

La chaleur de réaction L_{15} pour le système envisagé est égal à $39^{cal},2$, elle est environ de $2^{cal},3$ plus grande que le système $NiBr^2 - H^2$, c'est ce qui explique la réduction plus faible du bromure de cobalt par l'hydrogène que pour les trois autres halogénures métalliques étudiés.

3° ***Détermination de la chaleur de formation du bromure de cobalt anhydre.***

L'équation du système :

$$CoBr^2 + H^2 \rightleftarrows Co + 2HBr(-39.2)$$

nous permet de la calculer aussitôt :

Ou a : $2(H + Br_{gaz}) = 2\,HBr_{gaz} + 24.6$ (1)

d'où : $Co + Br^2_{gaz} = 39.2 + 24.6 = 63.8$

4° *Détermination de la chaleur de dissolution du bromure de cobalt anhydre.*

La chaleur de formation du bromure de cobalt dissous est égale à:

$$Co + Br^2_{gaz} + eau = CoBr^2 \text{ dissous} + 80^{cal},8$$

La chaleur de formation du bromure de cobalt anhydre étant égale à 62.81 on en déduit par différence de celle du sel dissous, la chaleur de dissolution du sel anhydre :

$$Q = 80^{cal},8 - 63^{cal},8 = 17^{cal}$$

Conclusions. — L'étude de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène montre que la valeur moyenne de cette constante d'équilibre K est égale à 11.87, elle est plus faible que celle du bromure de nickel ou K = 12.05. De plus la chaleur de réaction dans le cas du premier sel Q = 39.2 est la plus grande de toutes celles déterminées dans les systèmes étudiés, c'est ce qui corrobore la plus difficile réductibilité du bromure de cobalt par l'hydrogène, laquelle ne commence pratiquement qu'à 445° pour devenir importante à 575°.

V. — Étude calorimétrique des chaleurs de dissolution des bromures de nickel et de cobalt anhydres et hydratés.

Il nous a paru intéressant de voir jusqu'à quel point les résultats des chaleurs de dissolution des sels de cobalt et de nickel anhydres déduits de l'étude des équilibres, étaient conformes à ceux déterminés par la calorimétrie. Enfiu pour compléter notre étude sur les sels de cobalt et de nickel, nous avons déterminé les chaleurs de dissolution de ces sels hydratés.

Les bromures de nickel et de cobalt préparés par voie sèche étant assez lentement solubles dans l'eau (surtout le bromure de nickel qui ne se dissout relativement bien que dans l'eau bouillante), on a préparé pour ces déterminations les deux bromures par voie humide ; on pouvait ainsi espérer obtenir des produits moins polymérisés et par conséquent plus solubles dans l'eau. On s'est adressé, pour cette raison, à la méthode par voie humide préconisée par Ducelliez eu la modifiant légèrement (2) et dont le principe est la combinaison du nickel au brome en présence d'éther anhydre.

Mode de préparation du bromure de nickel.

a) Obtention du métal réduit, par réduction du chlorure de nickel à 400° dans un courant d'hydrogène.

(1) Berthelot, *loc. cit.*
(2) Ducelliez et Raynaud, *Soc. ch. de Bordeaux*, 1914.

b) Obtention de bromure de nickel anhydre.

On traite dans une fiole conique trois grammes de nickel ainsi réduit recouvert d'une couche d'éther anhydre, par dix grammes de brome desséché sur $CoBr^2$. On surmonte la fiole d'un réfrigérant ascendant, et on porte l'éther à l'ébullition 12 heures.

L'éther est décanté et on lave à plusieurs reprises avec de l'éther sec le résidu jaunâtre que l'on place ensuite dans le vide ; on pulvérise le produit restant que l'on introduit dans un tube que l'on chauffe à 130° tout en faisant le vide, on obtient ainsi du $NiBr^2$ très pur et pulvérulent.

D'après Ducelliez, il se forme dans cette préparation un complexe métallo-organique répondant à la formule $NiBr^2(C^2H^5)^2O$, qui se décompose facilement à chaud dans le vide avec dégagement d'éther, en laissant comme résidu du bromure métallique anhydre.

Le bromure de nickel ainsi obtenu est assez soluble dans l'eau froide; il contient toutefois des traces de nickel qui ont échappé à la bromuration et dont on tiendra compte plus loin.

En résumé, voici les différentes déterminations calorimétriques effectuées comparativement avec celles déterminées par la méthode des équilibres ainsi que les chaleurs de formation et de réaction obtenues par cette dernière méthode.

Déterminations calorimétriques	$NiBr^2$ par équilibres	$NiBr^2$ par calorimétrie	$CoBr^2$ par équilibres	$CoBr^2$ par calorimétrie
I. Chaleur de réaction L_{15}......	36.9		39.2	
II. Chaleur de formation.......	61.5		63.8	
III. Chaleur de dissolution du sel anhydre..................	18.2	18.9	17	18.4
IV. Chaleur d'hydratation.......		19		19.7
V. Chaleur de dissolution du sel hydraté..................		négligeable		— 1.28

N° 65. — Sur quelques dérivés γ-monochlorés des oxydes d'alcoylpropyle; par W. DULIERE

(28.3.1924.)

Nous avons étudié précédemment (1) quelques oxydes d'alcoylpropyle-α.γ-dichlorés :

$$O\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ CHCl\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

obtenus par condensation de l'acroléine avec des alcools aliphatiques en présence d'acide chlorhydrique gazeux.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1923, p. 1647.

Ces corps réagissent intensément avec les combinaisons organo-magnésiennes pour donner des éthers γ-monochlorés par substitution d'un groupement hydrocarboné au chlore en position α.

Nous avons été amené, en vue d'autres recherches, à donner le jour à quelques-uns de ces dérivés. C'est leur description que nous présentons dans ce travail.

Nous les répartissons en deux groupes : les uns aromatiques, répondant à la formule générale :

$$O\begin{cases} C^nH^{2n+1} \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

ce sont les oxydes d'alcoylpropyle-α-phényl-γ-chlorés ; les autres aliphatiques :

$$O\begin{cases} CH^3 \\ CH(C^nH^{2n+1})\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

qui sont les oxydes de méthylpropyle-α-alcoyle-γ-chlorés.

Les premiers ont été obtenus par l'action du phénylbromure de magnésium sur les éthers d'alcoylpropyle dichlorés, les autres par l'action sur l'oxyde de méthylpropyle dichloré des combinaisons magnésiennes des halogénures en C^1, C^2 et C^3. Aux composés de la série grasse s'ajoute l'oxyde d'éthylpropyle méthylchloré. Les rendements ont été de 50 à 65 0/0 de la quantité théorique. Tous ces éthers sont d'une grande stabilité.

Les dérivés aromatiques sont des huiles incolores, d'une viscosité élevée, à odeur pénétrante, qu'on parvient à distiller, quoique malaisément, sous pression réduite. Leur densité est moindre que celle des éthers dichlorés dont ils dérivent, mais la différence va en diminuant à mesure que s'alourdit la molécule.

Les dérivés aliphatiques, plus volatils, sont des liquides à odeur également très forte, qui distillent, sous pression réduite, sans décomposition et à température très fixe d'emblée.

Tous ces éthers sont, comme il fallait s'y attendre, insolubles dans l'eau, mais très solubles dans les solvants organiques. Ils s'enflamment facilement et brûlent avec une flamme faiblement fuligineuse.

Ils sont stables vis-à-vis des solutions diluées de soude caustique. Le nitrate d'argent ne les attaque que lentement et d'autant plus aisément que la molécule est plus lourde.

Partie expérimentale.

A. — Dérivés aromatiques.

I. — *Oxyde de méthylpropyle-α-phényl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^3 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

Ce composé s'obtient par l'action du phénylbromure de magnésium sur l'oxyde de méthylpropyle dichloré.

Comme la marche des opérations est identique pour tous les corps ci-après, nous n'en donnerons qu'une fois la description détaillée. On fait réagir 16 grammes (1 mol.) de C^6H^5Br sur 2gr,5 (1 mol.) de limaille de magnésium dans 125 cc. d'éther anhydre. La réaction, amorcée par une trace d'iode, est achevée au B.-M. On y ajoute goutte à goutte, en refroidissant fortement, 15 gr. (1 mol.) d'oxyde dichloré. La réaction reste très vive pendant toute la durée de l'opération.

Quand tout l'oxyde a été ajouté, on chauffe quelque temps au B.-M., et on laisse reposer. Après 12 h., on détruit le complexe magnésien par de l'acide sulfurique à 20 0/0 fortement refroidi. La couche éthérée, séparée par décantation, est séchée sur du chlorure de calcium, puis soumise à la distillation fractionnée sous pression réduite. Le produit de distillation est ordinairement coloré; un lavage rapide avec une solution de $AgNO^3$ suivi d'une nouvelle distillation permet de l'obtenir incolore.

L'oxyde de méthylpropyle-phénylchloré distille à la température fixe de 110° sous la pression de 12 mm. de mercure.

A 20°, sa densité par rapport à l'eau est de 1,097 et son indice de réfraction, pour la raie D, de 1,52219.

La formule de Lorenz et Lorentz donne une réfraction moléculaire de 51,301, alors que le chiffre théorique, calculé d'après les données d'Eisenlohr, est de 51,289.

Ce corps est l'isomère du dérivé :

$$O\begin{cases} C^2H^5 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

obtenu par Houben et Führer (1), et qui bout, d'après ces auteurs, à 107° sous une pression de 9 mm. de mercure.

Analyse. — 0,1415 de substance ont donné 0gr,3371 de CO^2 et 0gr,0965 de H^2O; 0gr,484 de substance ont donné 0gr,3775 de AgCl (Carius). — Calculé : C 0/0, 65; H 0/0, 7.58; Cl 0/0, 19.2. — Trouvé : C 0/0, 64.9; H 0/0, 7.56; Cl 0/0, 19.4.

II. — *Oxyde d'éthylpropyle-α-phényl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH^3 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

Ce corps distille à 120°, sous une pression de 11 mm. de mercure. C'est une huile incolore, à odeur forte et persistante. A 20°, sa densité est de 1,066 et son indice de réfraction de 1,51502.

Réfraction moléculaire calculée : 55,907.

Réfraction moléculaire trouvée : 55,884.

Analyse. — 0gr,1126 de substance ont donné 0gr,2712 de CO^2 et 0gr,0769 de H^2O; 0gr,297 de substance ont donné 0gr,214 de AgCl. — Calculé : C 0/0, 66.49; H 0/0, 7.60; Cl 0/0, 17.9. — Trouvé : C 0/0, 65.72; H 0/0, 7.58; Cl 0/0, 17.9.

(1) *D. ch. G.*, t. 40, p. 4990.

III. — *Oxyde dipropylique-α-phényl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

Corps huileux, fort odorant passant à 130° sous une pression de 12 mm. de mercure. Sa densité à 20 est de 1,044; son indice de réfraction à la même température de 1,50192.

Réfraction moléculaire calculée : 60,525.

Réfraction moléculaire trouvée : 60,226.

Analyse, — 0gr,1324 de substance ont donné 0gr,3277 de CO^2 et 0gr,0954 de H^2O; 0gr,139 de substance ont donné 0gr,2915 de AgCl. — Calculé : C 0/0, 67.76; H 0/0, 8; Cl 0/0, 16.7. — Trouvé : C 0/0, 67.50; H 0/0, 8; Cl 0/0, 16.7.

IV. — *Oxyde d'isobutylpropyle-α-phényl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH(CH^3)^2 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

Composé distillant à 137°, sous la pression de 11 mm. de mercure. Sa densité à 20° est de 1,024, son indice de réfraction (D) de 1,50118.

Réfraction moléculaire calculée : 65,143.

Réfraction moléculaire trouvée : 65,00.

Analyse. — 0gr,1283 de substance ont donné 0gr,3223 de CO^2 et 0gr,0967 de H^2O; 0gr,0488 de substance ont donné 0gr,031 de AgCl. — Calculé : C 0/0, 68.87; H 0/0, 8.38; Cl 0/0, 15.5. — Trouvé : C 0/0, 68.51; H 0/0, 8.36; Cl 0/0 15.5.

V. — *Oxyde d'isoamylpropyle-α-phényl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)^2 \\ CH(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

Il passe à 145°, sous une pression de 13 mm. de mercure. A 20°, sa densité est de 1,019, et son indice de réfraction (D) de 1,50212.

Réfraction moléculaire calculée : 69,761.

Réfraction moléculaire trouvée : 69,632.

Ce corps obtenu à partir du moins stable des oxydes dichlorés est lui-même très stable et semble se conserver indéfiniment.

Analyse, — 0gr,111 de substance ont donné 0gr,282 de CO^2 et 0gr,0871; de H^2O; 0 gr. de substance ont donné 0gr,1326 de AgGl. — Calculé : C 0/0, 69.85; H 0/0, 8.73; Cl 0/0, 14.7. — Trouvé : C 0/0, 69.36; H 0/0, 8.72; Cl 0/0, 14.9.

Nous avons essayé d'obtenir un éther monochloré homologue de l'éther :

$$O\begin{cases} C^2H^5 \\ CH(CH^2\text{-}C^6H^5)\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

obtenu par Houben et Führer.

Nous avons fait réagir à cet effet du bromure de benzylmagnésium sur l'oxyde de méthylpropyle-α.γ-dichloré. La réaction a marché normalement. La solution éthérée, décantée et séchée, a fourni à la distillation un corps liquide, qui passa vers 130° sous une pression de 12 mm. de mercure.

Ce corps, porté brusquement à la pression atmosphérique, a cristallisé instantanément. Il fond à 34° et manifeste à un haut degré le phénomène de surfusion. Il est soluble dans les solvants organiques ordinaires, et dans le phénol, qui a servi à une détermination cryoscopique.

Recristallisé dans l'alcool à chaud, il forme de fines aiguilles blanches, à odeur d'anis.

Contrairement à notre attente, ce corps ne renferme pas de chlore. Il ne répond donc pas au dérivé cherché. Les données numériques ci-après nous permettent de le considérer comme son produit de réduction, l'oxyde de méthylpropyle-α-benzylé :

$$O\begin{cases} CH^3 \\ CH(CH^2\text{–}C^6H^5)\text{–}CH^2\text{–}CH^3 \end{cases}$$

Cette réduction s'est-elle opérée sous l'influence d'un excès de magnésium, ou par une autre cause, nous n'avons pas cherché à élucider ce point, ce corps ne nous intéressant que très indirectement. Sa densité à l'état liquide à 74° est de 0,983.

Son indice de réfraction (raie D), à la même température, est de 1,54998.

La réfraction moléculaire est ainsi de 51,66, alors que la réfraction théorique de l'éther supposé est de 51,04.

Cryoscopie. — Ayant tenté vainement d'obtenir une cryoscopie dans l'acide acétique glacial et le benzène, nous l'avons faite dans le phénol.

0gr,237 de substance, dissous dans 13gr,061 de phénol pur, ont abaissé le point de congélation de 0°88; ce qui conduit au poids moléculaire de 164,8 qui est celui qui répond à la formule proposée (164).

Analyse. — 0gr,0987 de substance ont fourni 0gr,2907 de CO^2 et 0gr,0861 de H^2O. — Calculé : C 0/0, 80.48; H 0/0, 9.7. — Trouvé : C 0/0, 80.33; H 0/0, 9.6.

B. — Dérivés aliphatiques.

I. — *Oxyde de méthylpropyle-α-méthyl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^3 \\ CH(CH^3)\text{–}CH^2\text{–}CH^2Cl \end{cases}$$

La réaction du méthylbromure de magnésium sur l'oxyde de méthylpropyle-α.γ-dichloré donne l'oxyde de méthylpropyle-méthyl-

chloré. Le rendement est mauvais, à cause de la grande volatilité du bromure de méthyle.

Il passe à 35°, sous une pression de 10 mm. de mercure.

Analyse. — 0gr,194 de substance ont donné 0gr,228 de AgCl. — Calculé: Cl 0/0, 28.9. — Trouvé : Cl 0/0, 28.9.

II. — *Oxyde de méthylpropyle-α-éthyl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^3 \\ CH(C^2H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

Cet oxyde distille à 40°, sous la pression de 10 mm. de mercure. A 22° sa densité est de 0,964, et son indice de réfraction de 1,42501.

Réfraction moléculaire calculée : 36,418.

Réfraction moléculaire trouvée : 36,23.

A la pression ordinaire ce corps distille vers 147°, à une température voisine de la température de distillation de son isomère :

$$O\begin{cases} C^2H^5 \\ CH(C^2H^5)\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

décrit par Houben et Führer et préparé déjà par Lieben par voie organozincique.

Analyse. — 0gr,2718 de substance ont donné 0gr,2825 de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 26.0. — Trouvé : Cl 0/0, 25.8.

III. — *Oxyde d'éthylpropyle-α-méthyl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^2\text{-}CH^3 \\ CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

C'est un isomère du corps précédent qui, sous la même pression, distille sensiblement à la même température que lui.

Sa densité est un peu plus élevée. Elle est à 22° de 0,971. Son indice de réfraction à 22° est de 1,42751.

Réfraction moléculaire calculée : 36,41.

Réfraction moléculaire trouvée : 36,10.

Analyse. — 0gr,1564 de substance ont donné 0gr,1626 de AgCl. — Trouvé : Cl 0/0, 25.9. — Calculé : Cl 0/0, 26.

IV. — *Oxyde de méthylpropyle-α-propyl-γ-chloré.*

$$O\begin{cases} CH^3 \\ CH(C^3H^7)\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{cases}$$

Produit de la réaction de l'isopropylbromure de magnésium sur l'oxyde de méthylpropyle-α.γ-dichloré.

Il distille à 47° sous une pression de 11 mm. de mercure.

A 20° sa densité est de 0,951, et son indice de réfraction de 1,43096.
Réfraction moléculaire calculée : 41,036.
Réfraction moléculaire trouvée : 40,76.

Analyse. — 0gr,1613 de substance ont donné 0gr,1536 de AgCl. — Calculé : Cl 0/0, 23.5. — Trouvé : Cl 0/0, 23.6.

(Laboratoire de Chimie physiologique de l'Université de Louvain
Prof. F. Malengreau, directeur.)

N° 66. — Sur l'action de quelques halohydrines sur le phosphate neutre de sodium en solution aqueuse et sur quelques glycophosphates; par Octave BAILLY et Jacques GAUMÉ.

(1.4.1924.)

H. King et F. L. Pyman (1) ont montré que l'α-monochlorhydrine de la glycérine réagit sur le phosphate neutre de sodium (phosphate trisodique) en solution aqueuse, pour donner naissance, avec un excellent rendement, à de l'α-glycérophosphate de sodium.

Les savants anglais attribuèrent à cette élégante réaction le mécanisme simple suivant :

$$PO^4Na^3 + CH^2Cl\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH$$
$$= NaCl + PO^4Na^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH$$

L'un de nous montra ultérieurement (2) que les choses n'étaient pas aussi simples et que la réaction de King et Pyman consistait, en réalité, dans le jeu des deux équations ci-dessous :

$$PO^4Na^3 + CH^2Cl\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH$$
$$= NaCl + PO^4Na^2H + \overbrace{CH^2\text{-}CH}^{O}\text{-}CH^2\text{-}OH$$

$$PO^4Na^2H + \overbrace{CH^2\text{-}CH}^{O}\text{-}CH^2\text{-}OH = PO^4Na^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2\text{-}OH$$

Les recherches suivantes ont eu pour but de généraliser les résultats obtenus par King et Pyman et par O. Bailly.

Nous nous sommes adressés, pour cela, à la monochlorhydrine du glycol et aux α-monobromhydrine et monoiodhydrine de la glycérine. Enfin, King et Pyman signalant dans leur mémoire, que la réaction ne s'effectue pas quand on substitue le phosphate tripotassique au phosphate trisodique, nous avons voulu, également, vérifier ce fait surprenant.

(1) H. King et F. L. Pyman, *Trans. chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 1258.
(2) Octave Bailly, *C. R.*, 1915, t. **161**, p. 677 et *Ann. Chim. Phys.*, 1916, t. **6**, p. 135.

* * *

Les expériences ont été conduites comme dans l'étude de l'action de la monochlorhydrine de la glycérine sur le phosphate trisodique. A une solution de PO^4Na^3 ou de PO^4K^3 ainsi préparée :

Solution normale de Na-OH ou de K-OH...	250 cc.
$PO^4Na^2H + 12H^2O$	89gr,50 (1/4 mol.-gr.)
ou PO^4K^2H	43gr,50 (1/4 mol.-gr.)
H^2O quantité suffisante pour faire..........	450 cc.

On ajoute, à la température du laboratoire (18 à 20°) :

Halohydrine .... 1/4 de mol.-gr.

On parfait le volume à 500 cc. et sur le mélange ainsi obtenu on procède de temps en temps à des titrages:

a) De NaCl, NaBr ou NaI libéré, volumétriquement, par la méthode de Charpentier-Volhard.

b) De PO^4Na^3 disparu, volumétriquement, par alcalinimétrie, en présence de phtaléine du phénol.

c) De monoéther glycéro ou glycophosphorique [$PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2$ ou $PO^4Na^2C^2H^4(OH)$] formé, pondéralement, en appréciant à chaque essai la diminution de la quantité de phosphore précipitable par le réactif ammoniacomagnésien.

Nous avons réuni dans les tableaux ci-dessous les résultats obtenus, exprimés en molécules-grammes, et rapportés à une molécule-gramme de phosphate ou d'halohydrine mise en œuvre.

Expérience I.

Expérience effectuée avec PO^4K^3 et CH^2Cl-CHOH-CH^2OH (P. Eb. 113° sous 10 mm.).

Temps en heures	KCl formé	PO^4K^3 disparu	$PO^4K^2C^3H^5(OH)^2$ formé	Excès de KCl et de PO^4K^3 disparu sur $PO^4K^2C^3H^5(OH)^2$
2	0,496	0,490	0,067	0,429—0,423
5	0,554	0,554	0,124	0,430
8	0,720	0,720	0,280	0,440
24	0,808	0,810	0,515	0,293—0,295
48	0,840	0,850	0,600	0,240—0,250
96	0,920	0,910	0,694	0,226—0,216
192	0,960	0,950	0,775	0,185—0,175
264	0,960	0,950	0,815	0,145—0,135

Expérience II.

Expérience effectuée avec PO^4Na^3 et CH^2Cl-CH^2-OH (1) (P. Eb. 130°).

Temps en heures	NaCl formé	PO^4Na^3 disparu	$PO^4Na^2C^2H^4(OH)$ formé	Excès de NaCl et de PO^4Na^3 disparu sur $PO^4Na^2C^2H^4(OH)$
2	0,320	0,320	0,043	0,277
5	0,520	0,520	0,114	0,426
8	0,540	0,540	0,187	0,353
24	0,680	0,680	0,410	0,270
48	0,850	0,850	0,628	0,222
96	0,890	0,890	0,723	0,167
192	0,920	0,920	0,784	0,136
270	0,960	0,950	0,822	0,138—0,128

Expérience III.

Expérience effectuée avec PO^4Na^3 et CH^2Br-CH-OH-CH^2-OH (2) (P. Eb. 120° sous 5 mm.).

Temps en heures	NaBr formé	PO^4Na^3 disparu	$PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2$ formé	Excès de NaBr et de PO^4Na^3 disparu sur $PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2$
2	0,832	0,780	0,096	0,736—0,684
25	0,976	0,920	0,440	0,536—0,480
50	0,992	0,920	0,574	0,418—0,346
100	»	»	0,680	» »
200	0,992	0,920	0,745	0,247—0,175
300	0,992	0,920	0,800	0,192—0,120

(1) Nous adressons nos plus vifs remerciements à M. le Professeur agrégé Valeur, à l'amabilité duquel nous devons le copieux échantillon de monochlorhydrine du glycol brute, dont une rectification soignée, nous a permis d'extraire la monochlorhydrine pure, bouillant à 130-131°, sous la pression de 760 mm., qui nous a servi à effectuer les expériences relatées dans ce mémoire.

(2) Nous nous sommes servis de l'α-monobromhydrine de la glycérine obtenue à partir de l'épibromhydrine. Nous avons fait bouillir au réfrigérant à reflux, pendant une vingtaine d'heures, un mélange à poids égaux d'épibromhydrine et d'eau distillée, bien que ce mélange fut parfaitement homogène au bout de 4 à 5 heures. La solution jaunâtre fut fractionnée dans le vide. L'α-monobromhydrine passe à la température constante de 120° sous une pression voisine dé 5 millimètres.

Expérience IV.

Expérience effectuée avec PO^4Na^3 et $CH^2I-CH-OH-CH^2-OH$ (P. F. 49-50°).

Temps en heures	NaI formé	PO^4Na^3 disparu	$PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2$ formé	Excès de NaI et de PO^4Na^3 disparu sur $PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2$
2	0,952	0,900	0,089	0,863—0,811
25	0,976	0,940	0,477	0,499—0,463
50	0,992	0,940	0,657	0,319—0,283
100	»	»	0,766	» »
200	0,992	0,910	0,835	0,157—0,105
300	0,992	0,910	0,851	0,141—0,089

Il ressort de l'examen de ces tableaux :

1° Que, contrairemeut à l'exceptiou signalée par King et Pyman, le phosphate tripotassique se comporte comme le phosphate trisodique;

2° Que, quelle que soit l'halohydrine mise en œuvre, le mécanisme de la réaction est toujours le même :

a) Dans une première phase, le phosphate trisodique ou tripotassique, *se comportant à la façon d'un alcali*, réagit sur l'halohydrine, en lui enlevant les éléments de l'hydracide correspondant avec création d'une fonction oxyde d'éthylène :

$$PO^4M^3 + XCH^2\text{-}\dot{C}H\text{-}OH\text{-}R = MX + PO^4M^2H + \underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH}\text{-}R$$

b) Dans une deuxième phase le phosphate bisodique ou bipotassique, *se comportant à la manière d'un acide*, s'unit à la fonction oxyde d'éthylène pour donner naissance au monoéther orthophosphorique du polyol correspondant :

$$PO^4M^2H + \underset{\diagdown O \diagup}{CH^2\text{-}CH}\text{-}R = PO^4M^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}R$$

3° Que ce mécanisme est encore plus net dans le cas des monobromhydrine et monoiodhydrine de la glycérine que dans celui des chlorhydrines de la glycérine et du glycol. L'inspection des tableaux III et IV relatifs aux deux premières de ces halohydrines montre, en effet, que les deux phases de la réaction sont alors nettement scindées et en quelque sorte successives;

4° Qu'il se forme, en outre, dans le cas des bromhydrine et iodhydrine glycériques une petite quantité de diéther, par suite de la plus grande mobilité de l'atome de brome ou d'iode. On peut constater, en effet, que les quantités de NaBr et de NaI formées ne cadrent plus avec les quantités de PO^4Na^3 disparues, les premières

étant en excédent manifeste sur les secondes. D'ailleurs, un dosage acidimétrique phtaléine-hélianthine confirme cette conclusion, en décelant une notable disparition de l'acidité phosphorique décelable à la phtaléine (deuxième acidité), indice certain de la formation de diéther.



Nous avons profité de l'occasion qui s'offrait à nous pour préparer un certain nombre de sels métalliques de l'acide glycophosphorique.

A notre connaissance du moins, deux de ces sels seulement ont été décrits : les glycophosphates neutres de calcium et de baryum préparés par P. Carré (1) à partir de la masse d'éthérification du glycol par l'acide orthophosphorique à la température de 140-145°. Carré décrit ces sels comme cristallisés avec une molécule d'eau et solubles dans les proportions suivantes à la température de 18° :

Sel de calcium 0/0	4.0
Sel de baryum 0/0	8.8

Glycophosphate neutre de calcium $PO^4CaC^2H^4(OH) + H^2O$ *P.M. 198.* — Nous sommes partis de la liqueur de réaction de la monochlorhydrine du glycol sur PO^4Na^3.

Après élimination du phosphate non combiné par addition de la quantité calculée de $CaCl^2$ et de Q. S. de lessive de soude pour maintenir la neutralité à la phtaléine et filtration afin de séparer $(PO^4)^2Ca^3$ formé, on ajoute $CaCl^2$ en léger excès. Le glycophosphate de calcium précipite. On le recueille à la trompe, le lave avec soin et le sèche.

C'est un sel cristallisé renfermant une molécule d'eau :

$$O=P\begin{cases} -O \\ -O \end{cases}\!\!>Ca \quad + H^2O \\ \quad \diagdown O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$$

Analyse. — Prise d'essai, $0^{gr},7012$; CaO, $0^{gr},1422$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},2790$. — Trouvé : P 0/0, 15.50 ; Ca 0/0, 20.26. — Calculé : P 0/0, 15.65 ; Ca 0/0, 20.20.

Il est très peu soluble dans l'eau et sa solubilité, comme celle de tous les sels alcalino-terreux des monoéthers orthophosphoriques, décroît quand la température s'élève :

100 gr. de dissolution saturée renferment à :

16°	$0^{gr},30$ de sel
55°	0,24 —

Glycophosphate neutre de baryum $PO^4BaC^2H^4(OH) + H^2O$ *P. M. 295.* — Ce sel a été préparé comme le sel de calcium mais

(1) P. Carré, Thèse pour le doct. ès sciences physiques, Paris 1904, p. 13.

en milieu hydroalcoolique à 45 0/0 à cause de sa plus grande solubilité.

Très bien cristallisé il répond à la formule :

$$O=P\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>Ba \quad\backslash O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH \quad + H^2O$$

Analyse. — Prise d'essai, 0gr,3968; SO^4Ba, 0,3140. — Trouvé : Ba 0/0, 46.52. — Calculé : 46.44.

Sa solubilité est de :

A 16°.........................	7.27 0/0
A 55°.........................	3.50

Glycophosphate neutre de strontium $PO^4SrC^2H^4.OH + H^2O$ *P. M. 245,5.* — Sa préparation est identique à celle du sel neutre de baryum. Le sel cristallise avec H^2O.

Analyse. — On a déterminé le volume d'acide titré nécessaire pour passer de la neutralité à la phtaléine à la neutralité au méthylorange et déterminé le résidu de $P^2O^7Sr^2$ obtenu par calcination : Prise d'essai, 0gr,4876; $P^2O^7Sr^2$, 0gr,3474. — Trouvé : $P^2O^7Sr^2$ 0/0, 71.25. — Calculé : $P^2O^7Sr^2$ 0/0, 71.07. — Prise d'essai, 1 gr., SO^4H^2 N/2 utilisé, 8.10. — Calculé : 8.14.

Sa solubilité est intermédiaire entre celle des sels neutres de calcium et de baryum ; elle est de :

A 16°.........................	1.28 0/0
A 55°.........................	0.58

Glycophosphate acide de calcium $[PO^4.H.C^2H^4.OH]^2Ca$ *P. M. 322.* — Il se prépare facilement par action de l'acide oxalique sur le glycophosphate neutre de calcium dans la proportion de molécule à molécule double, filtration pour séparer C^2O^4Ca et concentration au cours de laquelle le sel ne tarde pas à cristalliser.

Analyse. — Pour faire passer une solution contenant 0gr,322 de sel de la neutralité au méthylorange à la neutralité à la phtaléine, il faut utiliser 9cc,95 de NaOH N/5 (calculé : 10 cc.).

Il convient de signaler la faible solubilité vraiment remarquable (et contrastant avec la grande solubilité des sels acides alcalino-terreux des monoéthers orthophosphoriques connus) du glycophosphate acide de calcium dont la solution saturée à 16° ne contient que 3,99 0/0 de sel.

Glycophosphate acide de baryum $[PO^4.H.C^2H^4.OH]^2Ba + 3H^2O$ *P. M. 473.* — Il se prépare en ajoutant de l'acide sulfurique à la solution du sel neutre jusqu'à neutralité à l'hélianthine. La solution filtrée et évaporée dans le vide sec abandonne un sel cristallisé fortement déliquescent.

Analyse. — Pour faire passer une solution renfermant 0gr,417 de sel à la neutralité à la phtaléine, il faut utiliser 8cc,80 de NaOH N/5 (calculé : 8cc,80).

Glycophosphate acide de strontium $[PO^4.H.C^2H^4.OH]^2Sr$ *P. M. 369,5.* — On l'obtient facilement par action de l'acide sulfurique sur le sel neutre en milieu hydroalcoolique dans lequel SO^4Sr est insoluble. On filtre et concentre dans le vide sec.

C'est un sel très bien cristallisé extrêmement soluble dans l'eau.

Analyse. — Pour faire passer une solution renfermant 0gr,3695 de sel à la neutralité à la phtaléine, il faut utiliser 10 cc. de NaOH N/5 (calculé : 10 cc.).

Glycophosphate neutre de sodium $PO^4Na^2C^2H^4.OH + H^2O$ *P. M. 204.* — On l'obtient par double décomposition entre le glycophosphate de calcium et CO^3Na^2. La solution filtrée et évaporée dans le vide sec abandonne une masse solide, blanche, cristallisée, très déliquescente.

Analyse. — Pour faire passer une solution contenant 1 gr. de sel à la neutralité à l'hélianthine, il faut employer 9cc,9 de SO^4H^2 N/2 (calculé : 9cc,8).

La calcination de 0gr,4720 de sel engendre 0gr,3006 de $P^2O^7Na^4$

$$\frac{PO^4Na^2C^2H^4\text{-}OH + nH^2O}{P^2O^7Na^4} = \frac{0,4720}{0,3006} = 1,57$$

(Calculé pour $n = 1$...... 1,53)

Glycophosphate neutre de potassium $PO^4K^2C^2H^4.OH + 2H^2O$ *P. M. 254.* — Préparé comme le sel de sodium en remplaçant CO^3Na^2 par CO^3K^2.

C'est un sel cristallisé très déliquescent.

Analyse. — Pour faire passer une solution contenant 1 gr. de sel à la neutralité au méthylorange, il faut utiliser 8 cc. de solution N/2 de SO^4H^2 (calculé : 7cc,86).

Désignation	Formules	Solubilités
Glycophosphate :		
de sodium......	$PO^4Na^2C^2H^4\text{-}OH + H^2O$	Sel déliquescent
de potassium...	$PO^4K^2C^2H^4\text{-}OH + 2H^2O$	—
de baryum	$PO^4BaC^2H^4\text{-}OH + H^2O$	A 16°. 7.27 0/0 A 55°. 3.50
de strontium....	$PO^4SrC^2H^4\text{-}OH + H^2O$	A 16°. 1.28 A 55°. 0 58
de calcium	$PO^4CaC^2H^4\text{-}OH + H^2O$	A 16°. 0.30 A 55°. 0.24
Acide :		
de baryum	$[PO^4HC^2H^4\text{-}OH]^2Ba + 3H^2O$	Sel déliquescent
de strontium ...	$[PO^4HC^2H^4\text{-}OH]^2Sr$	—
de calcium	$[PO^4HC^2H^4\text{-}OH]^2Ca$	A 16°. 3.99 0/0

La calcination de 0gr,5110 de sel engendre 0gr,3258 de $P^2O^7K^4$.

$$\frac{PO^4K^2C^2H^4\text{-}OH + nH^2O}{P^2O^7K^4} = \frac{0{,}5110}{0{,}3258} = 1{,}56$$

(Calculé pour $n = 2$...... 1,53)

Le tableau ci-dessus résume les caractères des glycophosphates préparés au cours de ce travail.

(Laboratoire personnel de l'un des auteurs.)

N° 67. — Note complémentaire sur la préparation des dialcoyl-éthinyl-carbinols; par MM. R. LOCQUIN et W. SUNG.

(26.3.1924.)

Nous avons succinctement indiqué, il y a quelque temps déjà (1), le mode opératoire qui nous a permis de préparer rapidement les dialcoyl-éthinyl-carbinols du type général $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C(OH){-}C{\equiv}CH$.

La méthode à laquelle nous avons fait appel et dont on trouvera l'historique et la description détaillée dans la *Thèse* soutenue par l'un de nous (2), consiste en principe à former d'abord le dérivé sodé d'une cétone au moyen de l'amidure de sodium en milieu éthéré (3), à soumettre ensuite ce dérivé sodé à l'action de l'acétylène et à traiter finalement la masse par l'eau acidulée.

On réalise de la sorte la succession des transformations représentées par les schémas ci-dessous :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}CO + NH^2Na \rightarrow \begin{matrix}R\\R_1{-}CH\end{matrix}{\geqslant}C(ONa) + NH^3$$

$$\begin{matrix}R\\R_1{-}C\end{matrix}{\geqslant}C(ONa) + HC{\equiv}CH \rightarrow \begin{matrix}R\\R_1{-}CH^2\end{matrix}{>}C(ONa){-}C{\equiv}CH$$

$$\begin{matrix}R\\R_1{-}CH^2\end{matrix}{>}C(ONa){-}C{\equiv}CH + H^2O \rightarrow \begin{matrix}R\\R_1{-}CH^2\end{matrix}{>}C(OH){-}C{\equiv}CH + NaOH$$

ou $$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C(OH){-}C{\equiv}CH$$

transformations qu'on peut résumer globalement ainsi :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}CO + HC{\equiv}CH \rightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}{>}C(OH){-}C{\equiv}CH$$

(1) R. Locquin et W. Sung, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1427.
(2) Sung Wouseng, *Thèse de Sciences*, Lyon 1923 et *Ann. de Ch.* année 1924.
(3) A. Haller, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1139 et *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 1073 à 1144.

A l'époque, nous avons relaté que pour obtenir le dérivé sodé de la cétone en jeu il était indiqué d'employer deux modes opératoires distincts suivant la nature de la cétone initiale.

En effet, lorsqu'on part de cétones comme la butyrone ou la pinacoline, qui n'ont que peu de tendance à se condenser sur elles-mêmes sous l'influence des agents alcalins, il est possible de faire leur dérivé sodé *à chaud*, à la température d'ébullition de l'oxyde d'éthyle servant de dissolvant.

Au contraire, lorsqu'on part de cétones comme les cétones en $-CO-CH^3$, qui sont en général facilement condensables sur elles-mêmes, il est nécessaire de faire leur dérivé sodé *à froid*.

Depuis nos publications antérieures, nous avons reconnu qu'il est moins laborieux, moins dangereux et toujours plus avantageux d'opérer *complètement à froid dans tous les cas*, à condition d'agiter continuellement la masse pendant toute la durée de l'opération.

Le présent mémoire a pour but d'exposer la technique que nous considérons comme la plus recommandable en toutes circonstances quelle que soit la nature de la cétone dont on parte, et nous ferons suivre cet exposé de la description de divers composés dont nous n'avions pas fait mention précédemment.

Préparation des dialcoyl-éthinyl-carbinols.

La cétone à transformer en dérivé sodé étant dissoute dans 4 ou 5 fois son poids d'éther anhydre, on introduit cette solution dans une bouteille à 2 goulots entourée d'un mélange de glace et de sel. Par la tubulure centrale, pénètre, à travers un bouchon, un agitateur rotatif coudé de telle sorte qu'il balaye le fond du flacon de manière à éviter tout dépôt de matières solides. Quant à la deuxième tubulure, elle est simplement fermée au moyen d'un bouchon muni d'un tube ouvert effilé, renfermant de la chaux sodée ou des pastilles de potasse, substances destinées à éviter les rentrées d'humidité tout en permettant aux vapeurs ammoniacales de se dégager librement. L'adjonction d'un réfrigérant à reflux est absolument inutile.

L'agitateur étant mis en mouvement à l'aide d'un moteur électrique ou d'une turbine à eau, on introduit petit à petit, par la deuxième tubulure préalablement débouchée, de l'amidure de sodium bien propre et pulvérisé aussi finement que possible sous une couche d'éther anhydre. L'addition de ce réactif (1 mol. gr. par mol. de cétone) peut se faire en 3 ou 4 portions à 3/4 d'heure d'intervalle les unes des autres et l'on prolonge l'agitation jusqu'à ce que l'amidure soit complètement transformé, ce qui exige souvent plusieurs heures.

Il est intéressant de signaler que le gaz ammoniac, qui doit théoriquement être mis en liberté, reste vraisemblablement en dissolution dans l'éther car il s'en dégage si peu qu'on perçoit à peine son odeur au voisinage de l'appareil. Ce fait a son importance pratique en ce sens qu'il dispense d'avoir recours aux dispositifs usuels destinés à absorber les vapeurs ammoniacales ou à les éliminer hors du laboratoire.

Quand tout l'amidure a réagi, ce dont on s'aperçoit à sa disparition, on transvase rapidement la bouillie plns ou moins fluide dans une bouteille de 2 litres qu'on place verticalement dans une boite contenant un mélange de glace et de sel et l'on amarre le tout sur une machine à agiter. A l'aide d'une trompe à eau on fait alors le vide dans la bouteille dans le but d'éliminer l'air et une grande partie du gaz ammoniac qui ne s'est pas dégagé auparavant. Dès que l'éther commence à bouillir on ferme avec une pince à vis le tube de caoutchouc relié à la trompe, on le détache de cette dernière et on l'adapte au robinet de dégagement d'un gazomètre fournissant, sous une pression de 5 à 6 mètres d'eau, de l'acétylène purifié par passage dans des solutions d'azotate de cuivre et sur des morceaux de potasse caustique.

Il n'y a plus alors qu'à ouvrir le robinet du gazomètre, à desserrer la pince à vis et à mettre en mouvement la machine à agiter. L'absorption de l'acétylène se produit avec une extraordinaire rapidité : elle peut atteindre 1 litre par minute, quand on opère sur 1 mol. gr. de substance. On continue l'opération jusqu'à ce que l'absorption ait complètement cessé, ce qui, par suite de la solubilité du gaz dans la masse refroidie, éxige généralement un volume d'acétylène notablement plus graud que celui prévu par la théorie. Ce résultat atteint, on ferme de nouveau avec la pince à vis et on abandonne le tout, sous pression d'acétylène, pendant une douzaine d'heures à la température du laboratoire.

Il n'y a plus alors qu'à verser la bouillie alcaline sur de la glace pilée, extraire à l'éther et laver la solution éthérée à l'eau pure, puis à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique pour ne pas distiller en présence de traces d'alcali qui décomposeraient une partie du produit. Ces lavages terminés, on chasse le dissolvant et rectifie le résidu, à la colonne, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite suivant le point d'ébullition des corps eu jeu.

Au début passent quelques gouttes de cétone initiale inaltérée; puis, à 20° ou 30° C. au-dessus du point d'ébullition de celle-ci, distille le *dialcoyl-éthinyl-carbinol* désiré, formé avec un rendement de 75 à 85 0/0 de la théorie. Ensuite passe une proportion variable, généralement assez faible, de produits de la condensation de la cétone sur elle-même (genre oxyde de mésityle) quand ces produits ont tendance à se former. Enfin, à une température qui est approximativement deux fois plus élevée que la température d'ébullition du dialcoyl-éthinyl-carbinol obtenu, on recueille une petite quantité de γ-*glycols acétyléniques* résultant de la condensation de deux molécules de cétone sur une seule molécule d'acétylène selon le schéma :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CO + HC{\equiv}CH + CO\!\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C(OH)-C{\equiv}C-C(OH)\!\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$

Ces glycols se produisent en quantité plus abondante quand on opère en présence d'un excès d'amidure de sodium. Lorsque leur structure est asymétrique, chacun d'eux existe sous 2 formes stéréoisomériques *a* et *b*, qu'on peut souvent séparer par cristalli-

sation fractionnée. Des corps de ce genre ont déjà été l'objet de nombreux travaux (1), surtout de la part de lotsich, Lespieau, G. Dupont et D. Gauthier, qui les préparaient par action des composés organomagnésiens de l'acétylène sur les cétones :

$$2\,{}^{R}_{R'}\!>\!CO + XMgC\equiv CMgX \xrightarrow[\text{finalem}^t]{} {}^{R}_{R'}\!>\!C(OH)\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)\!<\!{}^{R}_{R'}$$

Lorsqu'on chauffe ces glycols au bain d'huile entre 120° et 170°, avec le 1/10 ou le 1/5 de leur poids de potasse solide on les décompose aisément en acétylène qui se dégage et cétone qui distille :

$${}^{R}_{R'}\!>\!C(OH)\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)\!<\!{}^{R}_{R'} \rightarrow HC\equiv CH + 2\,{}^{R}_{R'}\!>\!CO$$

réaction qui est, en somme, l'inverse de leur mode de formation et qui est en tous points comparable à la décomposition que subissent les monoalcools acétyléniques tertiaires dans les mêmes conditions (2).

Nous avons constaté qu'on dispose ainsi — ce qui n'est pas à dédaigner lorsque les matières premières sont rares ou coûteuses, — d'un excellent moyen de régénérer les cétones initiales des glycols acétyléniques auxquels elles avaient donné naissance. Le rendement de la décomposition est intégral, sauf toutefois lorsque la cétone libérée a tendance à se condenser sur elle-même au contact de la potasse présente.

Corps préparés. — Nous avons antérieurement relaté (3) ce qui a trait aux dialcoyl-éthinyl-carbinols :

$$(C^3H^7)^2{=}C(OH)\text{-}C\equiv CH \qquad (CH^3)^3{\equiv}C\text{-}C(CH^3)OH\text{-}C\equiv CH$$

$${}^{C^6H^{13}\,(iso)}_{CH^3}\!>\!C(OH)\text{-}C\equiv CH \quad \text{et} \quad {}^{C^9H^{19}}_{CH^3}\!>\!C(OH)\text{-}C\equiv CH$$

dérivant respectivement de la butyrone, de la pinacoline, de la méthyl-2-heptanone-6 et de la méthylnonylcétone.

On trouvera ci-dessous la description de quelques autres composés que nous avons préparés à partir de la *diéthylcétone*, de la *cyclohexanone et de l'isovaléroïne.* Dans un prochain mémoire nous décrirons les dérivés auxquels nous a conduit *la méthylpropylcétone* (4).

(1) Voir la bibliographie dans la Thèse de SUNG, p. 17 et dans les *Ann. de Ch.*, année 1924.

(2) FAVORSKY, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1900, t. **32**, p. 652 et 1901, t. **33**, p. 357. Extrait *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. **26**, p. 284 et 1902, t. **28**, p. 34. — Voir également SUNG W., *Thèse*, p. 11 et 18.

(3) R. LOCQUIN et W. SUNG, *loc. cit.* et W. SUNG, *Ann. de Ch.*, année 1924.

(4) Un exposé d'ensemble « Sur les dialcoyl-éthinyl-carbinols et les composés qui en dérivent » a fait l'objet d'une conférence au Laboratoire de M. Haller, en novembre 1923. — R. LOCQUIN, *Revue générale des Sciences*, n° du 30 mars ou du 15 avril 1924.

1) *Dérivé de la diéthylcétone ou diéthyl-éthinyl-carbinol*

$$(C^2H^5)^2=C(OH)-C \equiv CH.$$

Il a déjà été fait mention de cet alcool acétylénique dans un brevet pris par la Farb. Fab. V. Bayer (1) qui l'avait obtenu avant nous par une variante de la méthode que nous avons employée et qui nous l'a fourni avec un rendement de 75 0/0 de la théorie.

C'est un liquide mobile, très légèrement soluble dans l'eau, bouillant de 135° à 137° à la pression ordinaire.

Nous en avons préparé *l'allophanate* $(C^2H^5)^2=C<{C \equiv CH \atop OOC-NH-CO-NH^2}$, suivant le procédé indiqué par M. Béhal (2).

Cet allophanate se dépose, d'un mélange d'alcool absolu et de pétrole, en fines aiguilles fondant à 130-131° sur le bain de mercure.

Trouvé : C = 54,43; H = 7,28. Calculé pour $C^9H^{14}O^3N^2$: C = 54,5; H = 7,1

Dans les portions supérieures de la distillation du diéthyl-éthinyl-carbinol ci-dessus mentionué nous avons isolé une faible quantité du γ-*glycol* acétylénique $(C^2H^5)^2=C(OH)-C \equiv C-C(OH)=(C^2H^5)^2$, bouillant de 132° à 135° sous 14 mm. et se solidifiant immédiatement par refroidissement. Cette masse solide, cristallisée dans la ligroïne, ne donne, jusque dans les dernières eaux-mères, qu'une sorte de fines paillettes fondant à 76°. Elle doit donc être constituée par un corps unique, ce qui ne saurait surprendre étant donnée la symétrie de la molécule.

Trouvé : C = 72,9; H = 11,3. Calculé pour $C^{12}H^{22}O^2$: C = 72,7; H = 11,1.

Chauffé au bain d'huile à 130-150° avec le dixième de son poids de potasse solide, ce glycol est intégralement décomposé en acétylène qui se dégage et diéthylcétone qui distille.

2) *Dérivé de la cyclohexanone ou cyclo-hexanol-acétylène*

$$CH^2<{CH^2-CH^2 \atop CH^2-CH^2}>C(OH)-C \equiv CH.$$

Ce composé a déjà été mentionné par la Farb. Fab. V. Bayer (3), qui le donne comme bouillant à 61-62°, sous 6 mm. Nous l'avons obtenu sous forme d'un liquide incolore, assez visqueux, insoluble dans l'eau, bouillant à 73-75° sous 15 mm. et fondant à 22°.

Son *allophanate* $\langle \bigcirc \rangle C(-C \equiv CH)(-OOC-NH-CO-NH^2)$ se forme difficilement

(1) Farb. Fab. V. Bayer, *Brevet allem.* n° 285.770. — Voir *Central Blatt*, 1915, t. 2, p. 508.

(2) A. Béhal, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. 25, p. 452 à 473.

(3) Farb. Fab. V. Bayer, *Brevet allem.* n° 289.800. — Cf. *Central Blatt*, 1916, t. 1, p. 317.

et avec un mauvais rendement. Il est insoluble dans l'éther anhydre et se dépose de l'alcool absolu en fines aiguilles fondant à 197° sur le bain de Hg.

Trouvé : N = 13,8 0/0. Calculé pour $C^{10}H^{14}O^3N^2$: N = 13,4.

Des portions supérieures de la distillation de l'alcool acétylénique ci-dessus nous n'avons pu isoler à l'état de pureté suffisante le *glycol* correspondant.

3) *Dérivé de l'isovaléroïne.*

On sait que, sous l'action du sodium en fils, les éthers-sels des acides gras en solution éthérée ou benzénique donnent à froid des dérivés sodés qui, décomposés par l'eau, conduisent aux acyloïnes R–CHOH–CO–R (1).

Bouveault et l'un de nous avaient expliqué la formation de ces acyloïnes par le mécanisme suivant :

$$2\,R\text{-}COOC^2H^5 + 2\,Na \longrightarrow \begin{array}{l} R\text{-}C\begin{cases} OC^2H^5 \\ ONa \end{cases} \\ \quad | \\ R\text{-}C\begin{cases} ONa \\ OC^2H^5 \end{cases} \end{array}$$

composé qui, au contact de l'eau, donnerait ensuite :

$$\begin{array}{l} R\text{-}C(OH) \\ \quad \| \\ R\text{-}C(OH) \end{array} \quad \text{et finalement} \quad \begin{array}{l} R\text{-}CO \\ \quad | \\ R\text{-}CHOH \end{array}$$

Or, si l'on examine la formule du dérivé sodé présumé formé dans la première phase de la réaction, on peut lui trouver une certaine ressemblance avec les dérivés sodés des cétones ; par suite, il était permis d'espérer qu'en faisant agir l'acétylène sur un dérivé sodé de ce genre on arriverait soit à un glycol bitertiaire *di*-acétylénique (I), soit à un glycol *mono*-acétylénique cyclobutinique (II) :

$$\begin{array}{l} R\text{-}C\begin{cases} OH \\ C\equiv CH \end{cases} \\ \quad | \\ R\text{-}C\begin{cases} C\equiv CH \\ OH \end{cases} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} R\text{-}C\begin{cases} OH \\ C \end{cases} \\ \quad | \qquad \| \\ R\text{-}C\begin{cases} C \\ OH \end{cases} \end{array}$$

(I) (II)

Notre essai a porté sur le dérivé sodé de l'isovalérate d'éthyle du commerce. Après avoir fait agir Na en fils sur cet éther dissous dans le benzène anhydre, comme s'il s'agissait de préparer de l'isovaléroïne, nous avons soumis la masse sodique pâteuse à

(1) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 35, p. 629 à 643.

l'action de l'acétylène. Tous traitements effectués, la rectification nous a fourni une notable fraction distillant de 85° à 100° sous 12 mm. et constituée par de l'isovaléroïne :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

dont le point d'ébullition classique est situé entre 85° et 90° sous 12 mm.

Puis, nous avons recueilli une faible quantité d'une portion solidifiable, bouillant de 130° à 132° sous 13 mm. Par cristallisation dans le pétrole léger, cette fraction a abandonné 3 dépôts successifs de cristaux.

Le 1er dépôt fond à 101-102° et possède la composition $C^{12}H^{22}O^2$. Trouvé 0/0 : C = 72,16; H = 11,2. Calculé pour $C^{12}H^{22}O^2$: C = 72,7; H = 11,1.

Le 2e dépôt fond à 96° et possède la même composition que le précédent. Trouvé : C = 72,41 ; H = 11,28.

Quant au 3e dépôt, moins abondant, il fond à 92° et n'a pas été analysé faute d'une quantité suffisante.

Comme on peut s'en rendre compte, la composition des deux premiers dépôts ne correspond ni à celle d'un glycol diacétylénique, ni à celle d'un composé cyclobutinique, mais tout simplement à celle du dérivé monoacétylénique de l'isovaléroïne, c'est-à-dire à ce qu'on pourrait appeler l'*isovaléroïne-acétylène :*

$$\begin{array}{l} \underset{(iso)}{C^4H^9}\text{---}CHOH \\ \qquad\quad | \\ \underset{(iso)}{C^4H^9}\text{---}C(OH)\text{-}C\equiv CH \end{array}$$

Ces deux dépôts constituent-ils réellement deux formes isomériques de ce dernier composé ? Nous ne saurions l'affirmer pour le moment, nous proposant de revenir ultérieurement sur cette question.

4) Dérivé obtenu par action du phénylacétylène sur la butyrone sodée.

Dans le but de nous rendre compte du résultat que fournirait l'action d'un carbure acétylénique, autre que l'acétylène lui-même, sur une cétone sodée par le procédé de M. Haller au moyen de NH^2Na, nous avons ajouté du phénylacétylène au dérivé sodé brut de la butyrone en milieu éthéré. Nous avons obtenu ainsi, — avec un rendement médiocre, comparable à celui que fournit l'application de la méthode Favorsky (*loc. cit.*), — un liquide bouillant de 153° à 158° sous 10 mm. et constitué par le *phénylacétylène-dipropylcarbinol* $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)\!<\!\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}$.

Trouvé 0/0 : C = 82,88 ; H = 9,7. Calculé pour $C^{15}H^{20}O$: C = 83,3 ; H = 9,2.

Ce résultat montre que l'on peut faire réagir sur les cétones sodées non seulement l'acétylène lui-même mais aussi les homologues de ce dernier. Toutefois, dans ce dernier cas, d'autres procédés sont tout aussi avantageux.

N° 68. — Sur le méthyl-propyl-éthinylcarbinol et ses dérivés;

par MM. R. LOCQUIN et W. SUNG.

(26.3.1924.)

Le *méthyl-propyl-éthinylcarbinol* $\frac{CH^3}{C^3H^7_{(n)}}>C(OH)-C\equiv CH$, s'obtient avec un rendement de 75 0/0 de la théorie par application, à la méthylpropylcétone, de la méthode exposée dans le mémoire précédent. Il bout à 137° et se comporte comme ses homologues. Trouvé 0/0 : C = 75,04; H = 10,86. Calculé pour $C^7H^{12}O$: C = 75; H = 10,7.

Son *allophanate* $\frac{CH^3}{C^3H^7}>C(OOC-NH-CO-NH^2)-C\equiv CH$, se dépose de l'alcool absolu en petits cristaux fondant à 133°. Trouvé 0/0 : C = 54,30; H = 7,04. Calculé pour $C^9H^{14}O^3N^2$; C = 54,5; H = 7,1.

Dans les portions supérieures de la distillation de l'alcool acétylénique ci-dessus on peut, à l'aide d'une bonne colonne à rectifier, isoler trois fractions : *a*, *b*, *c*.

a) La première, très fluide, passe de 80° à 85° (vers 83) sous 10 mm. et possède la composition $C^{10}H^{18}O$. Trouvé 0/0 : C = 77,46; H = 12,26. Calculé pour $C^{10}H^{18}O$: C = 77,9; H = 11,7.

Cette fraction présente tous les caractères d'une cétone éthylénique et rappelle l'oxyde de mésityle par sa mobilité et par son odeur. Elle est vraisemblablement constituée par le produit de condensation sur elle-même de deux molécules de méthyl-propylcétone, avec départ d'une molécule d'eau sous l'influence de l'amidure de sodium :

$$2CH^3-CO-C^3H^7 \rightarrow C^{10}H^{18}O + H^2O$$

Il ne semble pas douteux qu'elle soit identique au produit de même composition décrit comme bouillant de 196° à 200° par Descudé (1), qui l'avait obtenu par action du chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc sur la méthylpropylcétone.

Suivant la manière dont la déshydratation s'effectue, le liquide en question peut renfermer soit la cétone éthylénique $\frac{CH^3}{C^3H^7}>C=CH-CO-C^3H^7$, soit son isomère $\frac{CH^3}{C^3H^7}>C=C<\frac{C^2H^5}{CO-CH^3}$ et peut être un mélange des deux. Nous réservons pour le moment notre opinion sur ce point;

(1) DESCUDÉ, *Ann. Chem.* (7), t. 29, p. 495.

b) Au-dessus du point d'ébullition du corps ci-dessus mentionné, distille, de 130° à 135° (vers 133°) sous 10 mm., un liquide visqueux cristallisant partiellement par refroidissement. Les cristaux, simplement séchés sur une plaque poreuse, car ils sont très solubles dans tous les solvants organiques, fondent vers 60° et possèdent la composition du *glycol acétylénique :*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix}$$

Trouvé 0/0 : $C = 73,4$; $H = 11,3$. Calculé pour $C^{12}H^{22}O^2$: $C = 72,7$; $H = 11,1$.

Ce qui prouve qu'on a bien affaire à ce glycol c'est que, si on chauffe ce corps avec de la potasse solide, on le dédouble en acétylène et méthylpropylcétone. Toutefois, le rendement en cette dernière est assez mauvais, parce qu'au fur et à mesure de sa régénération elle se condense en partie sur elle-même sous l'influence de l'alcali en fusion.

Ce glycol possédant un atome de carbone asymétrique doit exister sous 2 formes stéréoisomériques que nous n'avons pu isoler individuellement car les liquides huileux provenant des portions *a* et *c* (qu'on ne peut éliminer complètement, ainsi qu'en témoignent les chiffres analytiques ci-dessus) empêchent la séparation des deux isomères;

c) Enfin, au-dessus du glycol, distille de 145° à 150° sous 127 mm., un liquide également visqueux, donnant à l'analyse les pourcentages suivants : $C = 79$; $H = 13,5$.

L'étude de cette fraction n'a pas été poursuivie car elle renferme manifestement un mélange du glycol et de produits de condensation divers.

Hydratation du méthylpropyléthinylcarbinol et des corps analogues.

Comme tous ses homologues, cet alcool fixe aisément une molécule d'eau sous l'influence du sulfate acide de mercure et conduit ainsi à la cétone α-hydroxylée correspondante ou *méthyl-3-hexanol-3-one-2* $\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$, liquide incolore, mobile, assez soluble dans l'eau, bouillant à 166-168° et dont la *semicarbazone*, cristallisée dans l'alcool absolu dont elle retient des traces, fond à 163-164° après séchage à l'étuve. Trouvé 0/0 : $C = 51,14$; $H = 9,27$; $N = 22,7$. Calculé pour $C^8H^{17}O^2N^3$: $C = 51,3$; $H = 9,1$; $N = 22,5$.

L'hydratation en question peut être réalisée par le procédé qui nous a déjà servi pour préparer des cétones α-hydroxylées homologues (1).

Cette manière de faire, très rationnelle, présente l'avantage d'être extrêmement rapide et de donner des corps très propres avec des rendements sensiblement quantitatifs.

(1) R. Locquin et W. Sung, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 516 à 518.

Par contre, elle nécessite une certaine célérité dans les manipulations et il peut arriver qu'on perde une opération faute d'avoir fait le nécessaire en temps voulu.

Quand on craint les ennuis de ce genre, on peut se contenter de faire tomber goutte à goutte 1 mol. gr. d'alcool acétylénique dans 600 cc. de réactif de Denigès bouillant au réfrigérant à reflux. Lorsque tout l'alcool est ajouté, on maintient l'ébullition pendant au moins 1 heure encore et l'on soumet finalement la masse à l'entraînement par la vapeur d'eau. Ce dernier traitement terminé, on décante la couche huileuse constituée par l'hydroxycétone, et — si l'on veut éviter une extraction à l'éther, — ou fait de nouveau bouillir la couche aqueuse pour en retirer la cétone qu'elle avait dissoute.

Ce procédé simplifié fournit des rendements variant de 75 à 85 0/0 de la théorie et, par conséquent, un peu moins bons que celui auquel nous faisons allusion plus haut. Il donne lieu, en effet, à une petite quantité de goudrons et de produits de scission de la molécule sous l'influence brutale de la liqueur acide bouillante.

Néanmoins, la commodité et la sécurité du mode opératoire compensent ses inconvénients dans la plupart des cas et nous l'avons appliqué à notre entière satisfaction, non seulement pour hydrater le méthyl-propyléthinylcarbinol ci-dessus, mais encore pour hydrater beaucoup d'autres alcools acétyléniques que nous avons déjà décrits ou que nous décrirons ultérieurement.

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie générale.)

N° 69. — Constitution du farnésol. Synthèse d'un nouvel alcool sesquiterpénique aliphatique, le dihydrofarnésol; par M. A. VERLEY.

(12.3.1924).

Le farnésol $C^{15}H^{26}O$, est un alcool sesquiterpénique aliphatique, que l'on rencontre en faibles proportions dans les essences de fleurs du type acacia, dans les fleurs de tilleul, de réséda, de rose, d'oranger, de lilas, etc. Il forme la base du parfum musqué de la graine d'ambrette et c'est à lui que l'extrait de fleurs de cassis doit la richesse et la persistance de son arome.

Le farnésol a été isolé pour la première fois par les chimistes de la Maison de Laire (Brevet français n° 328-146, 19 novembre 1902), qui l'on extrait du beurre d'ambrette.

Divers expérimentateurs ont étudié sa constitution. De l'examen du produit d'oxydation du farnésol et de la synthèse de l'acide farnésinique, Kirschbaum (*D. ch. G.*, t. **46**, p. 1732) a établi une formule qu'il écrit :

$$\text{(1)}\quad CH^3-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{\displaystyle CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2OH$$

Harries et Haarmann (*D. ch. G.*, t. **46**, p. 1737) ont confirmé cette formule à la suite des produits qu'ils ont obtenus dans la décom-

position du triozonide du farnésol. Cependant, les auteurs ont constaté la formation d'une quantité importante d'acide formique dont la présence s'explique difficilement, à moins d'admettre que le farnésol n'ait la formule :

$$(2)\qquad CH^3\text{-}\underset{\Vert}{\overset{CH^2}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2OH$$

correspondante à celle que j'ai établie pour le géraniol.

J'ai repris ces expériences et par oxydation chromique du farnésol, j'ai obtenu le farnésal déjà décrit par Kirschbaum. Cet aldéhyde, soumis à l'ébullition avec une solution de carbonate de potasse à 10 0/0, se dédouble nettement en aldéhyde éthylique et dihydropseudoionone. Cette réaction établit que le farnésal possède, comme le citral, le groupement terminal $\overset{CH^3}{\overset{|}{\text{-}C}}{=}CH\text{-}COH$ et qu'il a, vis-à-vis de la dihydropseudoionone, les mêmes relations que le citral avec la méthylhepténone.

La dihydropseudoionone obtenue a été identifiée avec celle que j'ai préparée par réduction ménagée de la pseudoionone, à l'aide de l'hydrogène en présence du nickel réduit, en opérant à la pression ordinaire et à la température de 50°. Les cétones des deux provenances différentes fournissent la même semi-carbazone fondant à 95-96°. Il est donc très probable que c'est la formule (2) qu'il faut attribuer au farnésol. C'est le méthène-(2)-diméthyl-(6.10)-duodécadiène-(6.10).ol.12.

En soumettant à l'hydrogénation par le sodium en présence d'alcool amylique, l'éther glycidique de la dihydropseudoionone, conformément à la méthode générale que j'ai décrite précédemment, j'ai pu isoler du produit de la réaction un alcool qui, convenablement purifié, répond à la formule $C^{15}H^{28}O$.

Le même alcool s'obtient également lorsqu'on opère avec l'éther glycidique de la pseudoionone. Dans ce cas, la réduction de la fonction oxyde d'éthylène entraîne la fixation de l'hydrogène sur la double liaison immédiatement voisine. Le dihydrofarnésol fixe 4 atomes de brome. Sa formule de constitution découle de son mode de formation. C'est le méthène-(2)-diméthyl-(6-10)-duodécène-(6)-ol-12 :

$$CH^3\text{-}\underset{\Vert}{\overset{CH^2}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

Il se présente sous forme d'un liquide ambré, huileux, qui possède comme le farnésol, une odeur très délicate de bois de cèdre à l'état pur et une odeur très fleurie lorsqu'il est à l'état de grande dilution.

Les deux alcools sesquiterpéniques ayant entre eux les mêmes relations que le citronellol et le géraniol, il est fort probable que le dihydrofarnésol existe dans la nature. C'est peut-être l'un des nombreux composés dont les traces impondérables, associées aux

éléments massifs qui forment la base des essences naturelles, leur communique la finesse et le velouté qu'il est si difficile de reproduire.

(Travail fait à l'Ile-Saint-Denis (Seine), au Laboratoire des Etablissements Verley.)

N° 70. — Réduction d'éthers glycidiques dans la série terpénique. Synthèse du citronellol et du rhodinol inactifs; par M. A. VERLEY.

(12.3.1924.)

Dans une publication antérieure (*Bull. Soc. chim.*, 6.10.1918), j'ai montré que la méthylhepténone, qui est le terme ultime de la dégradation des composés terpéniques alphatiques, existe sous deux formes distinctes.

La méthylhepténone-α

$$\begin{array}{c} \quad CH^2 \\ \quad \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

, est celle qui prédomine dans les portions légères de l'essence de Lémongrass, de Linaloë, et que l'on obtient par le dédoublement du citral sous l'influence des alcalis.

Son éther glycidique réduit par le sodium en présence d'alcool amylique, fournit aisément un alcool terpénique $C^{10}H^{20}O$ qui possède toutes les propriétés du citronellol dérivé du citronellal. C'est le citronellol inactif :

$$\begin{array}{c} \quad CH^2 \qquad\qquad\qquad\qquad CH^3 \\ \quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \end{array}$$

Il se forme en même temps l'acide citronellique inactif.

Le citronellol inactif a déjà été obtenu par Tiemann (*D. ch. G.*, t. **31**, 1898-1899) et par Bouveault et Gourmand (*C. R.*, t. **138**, p. 1699, 1904) en partant de l'acide géranique.

La méthylhepténone-β

$$\begin{array}{c} \quad CH^3 \\ \quad | \\ CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

, s'obtient en partant du dérivé α par déplacement de la double liaison (*Bull. Soc. chim.*, 6.10.1918).

La meilleure méthode à cet effet est celle que j'ai indiquée pour la transformation du géraniol en nérol. Il suffit d'agiter la cétone avec une solution saturée de HI et d'éliminer ensuite l'acide iodhydrique par l'action des alcalis. Dans ce but, il n'est nullement nécessaire d'employer la potasse alcoolique concentrée, comme l'a fait M. Béhal (*Bull. Soc. chim.*, 29 6.1921), lorsqu'il a tenté de reproduire mes expériences concernant la synthèse du nérol. L'insuccès de M. Béhal s'explique aisément lorsqu'on envisage que la potasse alcoolique concentrée se comporte généralement comme une solution d'éthylate de sodium : il était donc facile de prévoir que, par substitution du groupe $O.C^2H^5$ à l'halogène, on devait obtenir

l'éthoxygéraniol :

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH^3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH^3 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C{=}CH\text{-}CH^2OH \\ \quad\quad | \\ \quad\quad O\text{-}C^2H^5 \end{array}$$

C'est ce corps, en effet, que M. Béhal a décrit et qui n'a, bien entendu, rien de commun avec le nérol.

Pour obtenir le résultat cherché, il suffit d'agiter à une douce température le dérivé iodé avec une lessive alcaline même étendue : au bout de très peu de temps, l'iode est ainsi complètement éliminé de la molécule.

La réduction de l'éther glycidique dérivé de la méthylhepténone, fournit le rhodinol inactif :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH^3 \\ CH^3\diagdown \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad >C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \\ CH^3\diagup \end{array}$$

dont l'odeur vive de roses fraiches, diffère nettement du parfum peu défini du citronellol. Le rhodinol inactif n'a pas été signalé jusqu'à présent.

Dans un travail récent (*C. R.*, t. **177**, p. 669, 1923), MM. Grignard, F. Dœuvre et R. Escourrou, se basant sur l'étude des produits qu'ils ont obtenu dans la décomposition de l'ozonide de la méthylhepténone naturelle, ont confirmé l'existence de la méthylhepténone-α. Mais ces savants, qui ont recueilli de l'acétone, en même temps que la formaldéhyde et de l'acide formique, au cours de leurs expériences, ne partagent pas mon opinion sur la prépondérance de la forme méthylénique. S'il est vrai que la décomposition des ozonides puisse fournir de précieuses indications sur la position d'une double liaison, elle ne peut servir, à mon avis, de base à une détermination quantitative. Il peut se produire des migrations partielles, lors de la décomposition d'un ozonide.

Je citerai comme exemple, un travail déjà ancien, puisqu'il remonte à 1893, époque à laquelle j'ai préparé les premiers composés résultant de l'action de l'ozone sur les substances organiques contenant une double liaison, travail qui a été le point de départ de la fabrication industrielle de la vanilline par l'ozone (fait en collaboration avec M. Otto) et qui a ensuite inspiré les travaux de Harries et ses collaborateurs. J'ai observé que le traitement de l'eugénol par l'ozone, en présence de l'eau, fournit toujours à côté de l'homovanilline, une certaine proportion de vanilline qui n'augmente pas en poursuivant l'action de l'ozone, ce qui montre que la formation de la vanilline ne provient pas de l'oxydation de l'homovanilline; il y a là un exemple très net d'un dérivé méthylénique qui donne le même produit d'oxydation que le dérivé propénylique correspondant.

Il paraît donc très probable, de l'ensemble des observations et

des travaux cités précédemment, que la formule du géraniol doit s'écrire :

$$\begin{array}{ccccccc} & CH^2 & & & CH^3 & & \\ & \| & & & | & & \\ CH^3- & C & -CH^2-CH^2-CH^2- & & C & =CH-CH^2OH \end{array}$$

C'est le méthène-(2)-méthyl-(6)-octène-(6)-ol-8.

Les différences que l'on constate dans des produits d'origines différentes, doivent être attribuées aux deux isomères stéréochimiques que comporte la formule ci-dessus. La formule :

$$\begin{array}{lcl} CH^3\diagdown & & CH^3 \\ & & | \\ & C=CH-CH^2-CH^2- & C=CH-CH^2OH \\ CH^3\diagup & & \end{array}$$

Diméthyl-(2.6)-octadiène-(2.6)-ol-8

qui a été attribuée jusqu'à présent au géraniol est celle du nérol qui existe également sous deux formes stéréoisomères distinctes.

N° 71. — Mobilité du chlore organique au cours de la réaction de Friedel-Crafts. — Influence des différents solvants utilisables; par M. CHOPIN.

(2.4.1924.)

La réaction de Friedel-Crafts est un des sujets de la chimie organique dont l'étude est particulièrement étendue.

L'historique de cette question serait une chose considérable étant donnée la date déjà lointaine de son origine, et la diversité des questions traitées. En effet, ce ne sont pas seulement des moyens nouveaux de synthèse qu'a fourni cette catalyse, mais des aperçus nouveaux dans la chimie générale. La mobilité des halogènes a été étudiée de bien des manières; il nous a paru intéressant de tâcher d'utiliser les réactions permises par la méthode de Friedel-Craft pour apprécier quelles influences peuvent s'exercer, pour modifier la mobilité du chlore d'un composé donné. Dans ce domaine, le solvant a forcément une action appréciable, et la même réaction se produit avec des vitesses différentes dans les divers milieux. Nous avons étudié à cette fin comment se comportaient la benzine, la ligroïne, le C^6H^5Cl, le C^6H^5Br, le CS^2 et le $C^6H^5NO^2$.

Les méthodes de mesure paraissent être restreintes. En effet, quoique la conductibilité de solutions de certains composés dans le brome ait été établie (Plotnikof, *Journ. Soc. phys. chim.*, t. **35**, p. 794-811 et *Bull. Soc. chim.*, t. **32**, p. 1000; 1904), il est rare que des milieux essentiellement isolants se prêtent à des mesures électrochimiques, et nous n'avons pas pu utiliser ce moyen qui aurait, du reste, rencontré bien des difficultés d'application. La mesure de la chaleur dégagée par la réaction serait peut-être le moyen le plus précis, mais il est difficile d'opérer avec toute la délicatesse nécessaire. Le moyen auquel nous avons été réduit : la mesure par titrimétrie de l'HCl dégagé ne donne assurément pas

la possibilité d'effectuer une mesure, à proprement parler; toutefois, les différences des vitesses observées, dans des conditions aussi identiques que possible, sont heureusement très nettes. Afin que la durée de la réaction soit limitée à un temps raisonnable, nous avons opéré sous pression réduite (Verley ayant signalé des rendements très élevés obtenus dans le vide, *Bull. Soc. chim.*, t. **19**, p. 137; 1898) dans un appareil à réfrigération externe et interne, suivi d'un réfrigérant à reflux fortement refroidi. Les quantités de produits utilisés étaient de 0,2817 mol. gramme, ce qui permettait des pesées d'une précision suffisante, et d'autre part, présentait l'avantage de devoir provoquer théoriquement le dégagement de 10 gr. d'HCl. Par conséquent, toutes les fois que 29^{cc},1 de NaOH *n*/1 étaient saturés, 1 gr. de HCl était dégagé, dans un temps qu'il suffisait de relever. Le titrage s'effectue facilement dans le vide au moyen d'une burette faisant corps avec le récipient où l'on reçoit HCl.

C'est la réaction donnée par C^6H^6 et CH^3COCl qui a été la plus favorable à comparer le mode d'action des divers solvants utilisés. L'activité des différents milieux est décroissante dans l'ordre ci-après de leur énumération : benzine, ligroïne, C^6H^5Cl, C^6H^5Br, CS^2, $C^6H^5NO^2$.

Une considération qui ressort à première vue est l'influence de la densité. Un solvant lourd permet une vitesse de réaction plus lente qu'un solvant léger; si leur différence de densité est suffisamment grande, et si d'autres phénomènes ne se présentent pas. C'est évidemment dans le C^6H^6 que la vitesse est maximum. Ceci est normal; la loi d'action des masses le fait d'ailleurs prévoir. On observe après l'addition du $AlCl^3$ dans le mélange préparé, la formation graduelle du complexe, soluble dans le benzène. Dans la ligroïne, la vitesse est presque aussi grande que dans le benzène. Le complexe se forme, mais ne se dissout pas; il demeure très nettement séparé; aussi, après le dégagement du 5e gr. d'HCl, le ralentissement de la réaction est bien plus sensible que dans la benzine. Dans le chlorobenzène (1) (Voir B. F., 536.267) la vitesse est assez grande jusqu'au 4e gramme. Le 6e gramme met 3 fois plus de temps à se dégager que le 5e, et dans la suite le ralentissement est considérable. Avec le bromobenzène, les choses se passent à peu près d'une manière analogue, mais un peu plus lentement. Dans le CS^2, la réaction est plus régulière, mais beaucoup plus lente dès le début. Par contre, elle se poursuit régulièrement après le dégagement du 5e gr. d'HCl et c'est dans ce milieu que le ralentissement est le plus faible. Avec le $C^6H^5NO^2$, deux cas peuvent être observés :

1° Le $AlCl^3$ n'est pas dissous avant l'expérience (2). Dans ce cas la réaction est d'abord assez vive au début, deux fois plus rapide environ que dans le CS^2, mais elle se ralentit assez vite. Après le

(1) Au cours de la préparation du C^6H^5Cl nécessaire, nous avons remarqué que le chlore rigoureusement exempt de traces d'HCl n'altérait pas le caoutchouc. Au contraire, l'HCl contenant un peu de chlore rend le caoutchouc dur et cassant sans le corroder.

(2) Il est introduit au moment même de l'expérience.

dégagement du 3e gramme, une partie importante du $AlCl^3$ se trouve dissoute. Le dégagement d'HCl devient de plus en plus lent et n'est pratiquement plus mesurable après le 6e gramme. A ce moment-là, le $AlCl^3$ est à peu près entièrement dissous et, 48 heures après, la réaction se poursuit encore faiblement;

2° Le $AlCl^3$ est préalablement dissous. La réaction est excessivement lente et pratiquement non mesurable.

Le chlorure d'aluminium est extrêmement peu soluble dans ces différents solvants, à l'exception du $C^6H^5NO^2$. Mais il s'agit dans ce dernier cas d'une combinaison d'addition qui se forme, et c'est vraisemblablement cela qui diminue l'activité du catalyseur, car, à première vue, l'homogénéité du milieu devrait être éminemment favorable. Si on laisse longtemps en contact du $AlCl^3$ dans l'un quelconque des autres solvants, le liquide clair surnageant, mis en présence des produits devant réagir, ne provoque pas de réaction. Les traces de $AlCl^3$ dissous ne semblent donc pas influentes sur la marche de la réaction. D'ailleurs, celle-ci se produit visiblement au contact de $AlCl^3$ solide, et l'impossibilité d'opérer en milieu homogène, qui résulte de ce fait, est un des plus gros obstacles à la réalisation de mesures précises sur la vitesse. Les solvants influent en outre sur la vitesse par le volume qui en est employé, et ceci est évident; le nombre de chocs moléculaires étant réduits par la dilution.

L'emploi des catalyseurs analogues au $AlCl^3$ dans les mêmes conditions d'utilisation que celui-ci ne donne nullement les mêmes résultats. Ainsi, avec $CrCl^3$, on n'a dans le C^6H^5Cl qu'une réaction extrêmement lente et bientôt nulle, accompagnée seulement d'un foisonnement du $CrCl^3$. Avec le $FeCl^3$, le milieu devient assez rapidement homogène, mais la température de 4°, sous laquelle les expériences avec le $AlCl^3$ étaient faites, est insuffisante, l'optimum paraît être 20° à 25° (pour CH^3COCl et C^6H^6 en milieu chlorobenzénique). Dans ces conditions, le dégagement de HCl est lent, mais assez régulier. Il ne paraît pas intéressant de traduire par des courbes la marche de ces phénomènes. Les diverses courbes présenteraient des aspects assez semblables, et surtout un point d'inflexion très net, lorsque la proportion de produits ayant réagi, dépasse 50 0/0. La comparaison de l'influence des diverses souches sur la vitesse peut être assez intéressante. La naphtaline réagit bien plus lentement que C^6H^6, mais $C^6H^5CH^3$ réagit plus rapidement, au contraire, que C^6H^6. La présence d'une substitution R– semble donc favoriser celle nouvelle d'un RCO–.

La facilité de substitution des dérivés chlorés et des chlorures acides est assez malaisée à comparer, car, pour chacun d'eux, un volume optimum de solvant devrait être utilisé pour obtenir une marche régulière de la réaction. Or, les RCOCl réagissent bien plus lentement que les RCl. En outre, dans les deux cas, comme c'était à prévoir, les dérivés cycliques sont moins actifs que les dérivés allyphatiques qui leur sont comparables. Ainsi CH^3COCl agit plus rapidement que C^6H^5COCl. Avec les RCl divers, la réaction s'emballe au début et ne se prête pas à une mesure par ce procédé. Toutefois, il ressort de là que *la mobilité du chlore dans un com-*

posé donné dépend de la nature des atomes qui l'avoisinent et aussi de la mobilité de la molécule tout entière.

Il nous a paru intéressant de contrôler, d'après l'observation de ces catalyses au $AlCl^3$, si, dans ce mode de substitution, semblaient se confirmer les lois que Menschutkine a formulées et publiées au sujet de la complication des fonctions amines *(Zeit. physik. Ch.*, t. **34**, p. 157, 167-177, 1900 et *Bull. Soc. chim.* (3), p. 860, 1901). Lorsque deux isomères peuvent se former, ils peuvent être engendrés en proportions variables ou même isolément, selon la nature du dissolvant employé : Ceci est forcément le corollaire de la 4e loi de Menschutkine : « Dans le cas où plusieurs isomères peuvent être engendrés, celui présentant la vitesse de formation la plus grande, pourra ne pas être le même dans les divers dissolvants. » L'exemple étudié à ce sujet est celui des méthylnaphtylcétones, particulièrement favorable, étant donnée la facilité de distinction des deux isomères. L'influence du solvant sur l'orientation de la substitution est ici frappante. Dans la ligroïne, il y a formation simultanée des deux isomères en quantités à peu près égales, ce qui rend nécessaire une séparation par cristallisation en présence d'acide picrique. Dans le nitrobenzène, c'est le dérivé β qui est obtenu principalement. Dans le C^2H^5Cl, l'isomère α est exclusivement obtenu; dans le CS^2 ou obtient aussi exclusivement l'α; enfin dans le C^6H^5Br, on obtient une certaine quantité de β et surtout de l'α. Toutefois, comme la β a des points de fusion et d'ébullition beaucoup plus voisins que ne le sont ceux de l'α, et que sa proportion est un peu plus faible, elle se sépare bien par distillation dans le vide, étant données les proportions très différentes engendrées. Il semble difficile d'attribuer ces variations dans la nature de l'isomère obtenu, à des combinaisons temporaires de l'un quelconque des produits réagissants. Le $AlCl^3$, notamment, se comporte un peu différemment en milieu CS^2 et C^6H^5Cl et cependant il y a formation dans les deux cas de l'isomère α. $AlCl^3$ ne se combine pas à la ligroïne et se combine à $C^6H^5NO^2$, cependant la proportion de β est forte dans les deux cas. Il nous paraît plus admissible de supposer qu'il s'agit au cours des mouvements moléculaires *d'une tendance à une position donnée des diverses molécules réagissantes, ou de l'une d'entre elles, tout au moins.* La molécule entière du solvant employé, ou l'un de ses atomes, peut posséder une affinité pour telle position, et par une action attractive, entraîner un retour fréquent du mode de présentation de la molécule souche, daus la position convenable à la formation de l'isomère qui sera engendré.

C'est dans le but de vérifier l'influence d'une substitution dans le benzène, que nous avons essayé le C^6H^5Cl et le C^6H^5Br, prévoyant que la présence de ces halogènes ôterait au composé la faculté de servir de souche, dans le cas étudié, tout au moins (Friedel aurait obtenu $C^6H^5CH^2C^6H^4Cl$ à partir de $C^6H^5CH^2Cl$ et C^6H^5Cl). Le poids atomique ou moléculaire de la substitution n'influe pas d'une manière bien précise : Cl : 35,5, $NO^2 = 46$, Br = 80. C'est avec le NO^2 que l'isomère β domine. C'est donc plutôt le caractère plus ou moins électronégatif, plus difficile à évaluer, de ces trois groupements qui doit être la cause principale.

On assiste donc dans cette préparation à une double catalyse : catalyse physique consistant dans une action mécanique probablement exercée sur les molécules mêmes, et catalyse chimique proprement dite consistant dans la réaction de Friedel-Crafts. Est-il facile d'ailleurs, d'affirmer ou de nier la simplicité d'un phénomène catalytique quelconque, ou de généraliser cette complexité probable? (Les dérivés chlorés présentent d'ailleurs des particularités remarquables dans d'autres cas assez nombreux. Il suffit de rappeler le mode d'action de $SOCl^2$ sur les alcools en milieu convenable (Darzens), l'action isomérisante de HCl dans la série des alcools sesquiterpéniques, la facilité qui résulte de la présence de dérivés polychlorés aliphatiques, pour passer du chlorhydrate de pinène à un éther d'isobornyle. Dans ce dernier cas, le C^6H^5Cl, comme nous l'avons observé, permet lui aussi de franchir la phase camphénation dans la synthèse du camphre. On obtient, en sa présence (avec ou sans $AlCl^3$), de l'acétate d'isobornyle par action du chlorhydrate de pinène sur l'acétate de plomb.)

N° 72. — Sur la synthèse de l'éphédrine, par Ernest FOURNEAU et Seiso KANAO (1).

(14.3.1924.)

I. — *Partie théorique.*

L'éphédrine est un alcaloïde mydriatique que l'on retire de l'Ephedra vulgaris. Sa synthèse complète a été réalisée par Späth et Göhring en 1920. Le moment paraît donc venu de dire quelques mots sur les recherches, relativement longues et délicates, si l'on considère la simplicité de constitution de l'éphédrine, auxquelles cette synthèse est venue mettre un point final.

Certes, il existe dans le domaine des alcaloïdes des travaux plus importants, ayant mis en œuvre des méthodes plus subtiles et nécessité des connaissances si complètes et un sens si aigu des réactions chimiques qu'on en demeure presque confondu. C'est le cas, par exemple, des mémorables recherches de Wilstätter sur l'atropine et la cocaïne qui viennent d'aboutir à la synthèse complète et industrielle de cette dernière. Mais c'est justement parce que la formule de l'éphédrine est simple et que sa synthèse aurait dû, semble-t-il, être réalisée rapidement et facilement, que l'on peut saisir davantage, sur le vif, l'influence de petites fautes de technique et la grande importance que l'on doit accorder, dans les travaux de chimie organique, aux moindres détails relatifs aux constantes physiques.

Les premières recherches ont été exposées dans plusieurs publications, en particulier par Nagaï qui a découvert l'éphédrine; par Merck qui trouva la pseudo-éphédrine dont nous parlerons plus

(1) Ce mémoire a été le sujet d'une conférence-causerie faite par M. Fourneau, dans la séance du 14 mars 1924.

loin : par Schmidt et ses élèves; par Emde, Calliès, Eberhard, Bümming, Miller, Rabe, Gadamer, Ogata, etc. (voir Bibl.), et par l'un de nous. Elles ont conduit à l'établissement d'une formule simple qui semblait répondre à tous les desidera et qui fut confirmée effectivement par la synthèse. Cette formule est la suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CHOH.CH.CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NH.CH^3 \end{array}$$

La présence d'une *fonction méthylaminée* sur la chaîne latérale d'un noyau benzénique est mise en évidence par l'application de la méthode d'Hoffmann. D'une part, l'iodure de méthyle fournit un mélange d'iodhydrate de méthyléphédrine (possédant un reste méthylé de plus que l'éphédrine) et d'iodure d'ammonium quaternaire (iodure de diméthyléphédrine ammonium); d'autre part, au cours de la distillation sèche de l'hydrate d'ammonium quaternaire, de la triméthylamine se dégage et une substance odorante se sépare qui n'est autre chose que la phényléthylcétone provenant de la transposition d'un alcool phénylallylique (1).

La présence d'une *fonction alcoolique* est démontrée par la formation d'un éther benzoylé et d'un éther acétylé. Il ne restait plus qu'à déterminer la position de cette fonction. Or, Schmidt, puis Bumming, en distillant le chlorhydrate d'éphédrine dans un courant de CO^2 le dédoubla presque quantitativement en phényléthylcétone, $C^6H^5.CO.CH^2CH^3$, et en chlorhydrate de méthylamine : la fonction alcoolique se trouve donc placée sur le carbone voisin du noyau benzénique.

Une autre preuve relative à la position de l'oxhydrile a été fournie par Ogata en comparant à la désoxyéphédrine (phénylisopropylamine obtenu par Nagaï en réduisant l'éphédrine) une base synthétique, la phénylisopropylamine provenant de la réduction du produit de condensation de la méthylamine avec la méthylbenzylcétone. Les propriétés des deux bases sont identiques.

Enfin, l'oxydation de l'éphédrine par le permanganate ne donne que de l'acide benzoïque.

Toutes ces réactions confirment bien la formule que nous venons d'écrire.

Or, Merck, nous l'avons vu, avait rencontré dans l'Ephedra vulgaris une base qui a exactement la même formule et les mêmes propriétés chimiques que l'éphédrine, mais qui s'en distingue par ses caractères physiques, en particulier par le pouvoir rotatoire : c'est la *pseudo-éphédrine*. Cet alcaloïde a été reconnu plus tard par

(1) Dans certaines conditions on trouve dans le produit de distillation un oxyde d'éthylène : l'oxyde de phénylpropylène, qui possède un pouvoir rotatoire. Qu'on parte soit de l'éphédrine, soit de la pseudo-éphédrine, c'est le même oxyde qui se fait. Cet oxyde, traité par la méthylamine, fournit un mélange de bases dont le pouvoir rotatoire est droit, et où domine vraisemblablement la pseudo-éphédrine. (Rabe, voir Bibl.).

Flaecner comme identique à l'*isoéphédrine* obtenue par Nagaï en chauffant l'éphédrine avec l'acide chlorhydrique sous pression. La pseudo-éphédrine (isoéphédrine), traitée elle-même par l'acide chlorhydrique, s'isomérise du reste en partie en éphédrine. Il s'agit donc là de deux stéréoisomères partiellement transformables l'un dans l'autre. L'anhydride acétique, par contre, isomérise quantitativement l'éphédrine en la transformant en acétyl-pseudo-éphédrine.

La constitution de l'éphédrine ne pouvait être confirmée que par sa synthèse; plusieurs tentatives ont été faites dans ce sens. Voyons d'abord comment Späth et Göhring l'ont réalisée, puis nous reviendrons sur ce qui a été tenté par leurs prédécesseurs.

La voie suivie par Späth et Göhring est la suivante : L'action du brome sur le propanai, puis de l'alcool méthylique saturé d'acide bromhydrique, donne le *dibromométhoxypropane* qu'on fait ensuite réagir sur le bromure de phénylmagnésium. On obtient le *1-phényl-1-méthoxy-2-bromopropane* qu'on chauffe avec de la méthylamine. La base méthoxylée ainsi préparée est déméthylée par l'acide bromhydrique.

Voici comment se présente la suite des réactions :

$$CH^3.CH^2.CHO \xrightarrow{Br^2} CH^3.CHBr\text{-}NCO \xrightarrow{CH^3OH + HBr}$$

$$CH^3.CHBr.CH\begin{cases}Br \\ OCH^3\end{cases} \xrightarrow{C^6H^5.MgBr} C^6H^5.CH(OCH^3).CHBr.CH^3 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{NH^2.CH^3} C^6H^5.CH(OCH^3).\underset{\underset{\displaystyle H \quad Br}{\displaystyle NH.CH^3}}{CH}.CH^3 \xrightarrow{HBr} C^6H^5.CHOH.\underset{\displaystyle NH.CH^3}{CH}.CH^3$$

On arrive ainsi, non pas à l'éphédrine, mais à la pseudo-éphédrine (F. 117-118°) que l'on dédouble par l'acide tartrique. Le tartrate droit de la pseudo-éphédrine gauche se sépare tout d'abord. Pour purifier la base droite qui reste dans la liqueur on la combine avec de l'acide tartrique gauche. En possession des deux pseudo-éphédrines, on les transforme en éphédrines correspondantes en les chauffant avec de l'acide chlorhydrique. Nous l'avons dit, cette transformation n'est pas complète : il se fait un équilibre et, par conséquent, un mélange des chlorhydrates isomères; on traite celui-ci par le chloroforme qui dissout seulement le sel d'éphédrine.

L'éphédrine synthétique gauche, qui est fournie par la pseudo-éphédrine droite, est identique à l'alcaloïde naturel.

Voici maintenant les propriétés des corps obtenus.

Pseudo-éphédrine racémique, F. 118°; chlorhydrate, F. 164°; chloroaurate, F. 186-187° (1).

(1) Späth décrit un chloroaurate anormal $(C^{10}H^{15}NO)^2HCl,HAuCl^4$, alors

Pseudo-éphédrine droite, identique au produit naturel, F. 118-118°,7. Son mélange avec la pseudo-éphédrine naturelle fond à la même température ; par contre, le mélange avec le racémique ne fond plus qu'à 107-109, $[\alpha]_D^{22,5} = + 52,9$; chloro-aurate, F. 182°,5-183°. Son mélange avec le chlorhydrate de la pseudo-éphédrine naturelle possède le même point de fusion; chloro-aurate, F. 126°,5-127°,2.

Pseudo-éphédrine gauche, F. 118-118°,7 ; pouvoir rotatoire : — 52.50 ; chloro-aurate, F. 125°,5-127°,5. Chlorhydrate (éther acétique) F. 181°,5-182°5.

Ephédrine, F. 39°,5-40°,5 ; chlorhydrate, F. 213-215° $[\alpha]_D^{20} = - 34°,5$ (0,4025 d'acide chlorhydrique dans 20 cc. d'eau, tube de 20 cm. $[\alpha] = - 1°,29$).

Ephédrine droite, mêmes propriétés, au pouvoir rotatore près.

Ce qu'il y a d'intéressant à noter c'est que le mélange des *l*- et *d*-éphédrines (éphédrine racémique) fond à 73-74°, c'est-à-dire sensiblement plus haut que chacun des isomères. Par contre, le chlorhydrate fond à 188°,5-189°,5, c'est-à-dire plus bas que les sels actifs correspondants.

Nous parlerons maintenant des essais de synthèses qui ont précédé ceux de Spàth. On verra que s'ils ont abouti à des résultats incomplets ou même à un échec, ils ont néanmoins un certain intérêt.

La première synthèse a été tentée par Calliès. En faisant agir le chlorure de propionyle sur le benzène on obtient la *propiophénone;* celle-ci fixe du brome sur le carbone voisin de la fonction cétonique (Göhring). Par la phtalimide potassique on peut remplacer le brome par un reste NH^2, et en réduisant la fonction acétonique on obtient l'aminoéthylphénylcarbinol :

$$C^6H^5CO.CH^2CH^3 \rightarrow C^6H^5CO.CHBr\,CH^3 \rightarrow$$

$$C^6H^5CO.CH(NH^2).CH^3 \rightarrow C^6H^5.CHOH.CH.(NH^2).CH^3$$

Il ne restait plus qu'à méthyler cette base pour obtenir l'éphédrine; malheureusement, les essais de méthylation n'aboutirent à aucun résultat précis (1).

Ces réactions furent alors reprises par Eberhard (2). Celui-ci, au lieu d'employer la phtalimide potassique, mit en œuvre la méthyl-

que (ainsi qu'on le verra plus loin) Eberhard isole un sel d'or normal fondant à 126°, ayant même point de fusion et même composition que celui de la pseudo-éphédrine naturelle. En outre, le chlorhydrate de Späth fond à 164°; celui d'Eberhard et celui préparé par nous fondent à 181°. Il est donc vraisemblable que Späth s'est trompé pour un des deux points de fusion et que, pour son sel d'or, il s'est passé quelque-chose d'anormal.

(1) Les méthylations successives des amines primaires et secondaires sont toujours très difficiles. Il n'existe pas de bonne méthode limitant l'indroduction des restes alcoylés à un nombre voulu.

(2) Eberhard essaya, lui aussi, la méthylation de la base aminée de Calliès; il obtint de la diméthylphénylpyrazine (par condensation de deux molécules de phénylaminopropione. (Voir Bibl., Behr-Bregowski, Gabriel, Kolb.)

amine. Il isola une base qui, par réduction, lui livra la pseudo-éphédrine racémique ; du moins nous savons maintenant que c'était bien elle.

En passant par le sel de platine, Eberhard obtint un chlorhydrate fondant à 180-181°, fournissant à l'analyse un chiffre de chlore qui correspond exactement à celui de l'éphédrine ou de la pseudo-éphédrine. Enfin, de ce chlorhydrate, il retira une base de F. 114-115°.

Les propriétés du chlorhydrate et de la base étaient bien celles de la pseudo-éphédrine naturelle et de son sel, mais des différences notables se manifestèrent entre les chloroaurates et les chloroplatinates. Tandis que le sel d'or de pseudo-éphédrine naturelle se précipite, au cours de sa préparation, à l'état cristallin, sous la forme de petits amas assez solubles dans l'eau ou, si la cristallisation est lente, sous forme de longues aiguilles ; le sel de la base synthétique se sépare d'abord à l'état huileux et est très peu soluble dans l'eau. Même en passant par la base pure on n'obtient pas de sel cristallisable d'emblée. Il est possible que les différences proviennent de ce que, dans un cas, on a affaire à une base active sur la lumière polarisée et, dans l'autre cas, à une base racémique. Mais la transformation de cette dernière en pseudo-éphédrine active n'a pas été réalisée par Eberhard faute, sans doute, de matière première.

Enfin, entre la pseudo-éphédrine racémique de Späth et celle d'Eberhard, il y a aussi des différences, surtout marquées quand on compare les sels d'or et les chlorhydrates. C'est donc de bonne foi que Späth a pu écrire : qu'avant lui la preuve de l'idendité des deux constitutions (activité optique mise à part) n'était pas faite (1).

Toutefois, il semble qu'un travail d'Eberhard ait échappé à Späth. Si, en effet, dans sa thèse de doctorat, Eberhard parle de la base correspondant à la pseudo-éphédrine, dans un mémoire paru dans les *Arch. f. Pharmazie* (voir Bibl.) il dit avoir obtenu — en réduisant la méthylaminopropiophénone, *non plus par l'amalgame de sodium mais par l'hydrogène en présence de Pd* — une base fondant à 73°, donnant un chlorhydrate fondant à 187° et se

(1) Voici la traduction du passage du Mémoire de Späth où il parle des travaux d'Eberhard (p. 320).

« Tout aussi incertaines sont les recherches d'Eberhard qui dit avoir « obtenu de petites quantités d'une substance possédant la consti- « tution prévue de l'éphédrine. Cette substance a, il est vrai, avec « notre pseudo-éphédrine racémique, certaines ressemblances, mais, « aussi bien dans le point de fusion du chlorhydrate que dans les « propriétés du sel d'or, elle en diffère tellement qu'une identité des « deux substances ne peut être admise. »

A un autre endroit, Späth dit ceci :

« Le chlorhydrate de la pseudo-éphédrine racémique est obtenu en « dissolvant la base dans l'éther acétique et en faisant passer dans la « solution de l'acide chlorhydrique gazeux. On obtient un chlorhy- « drate fondant à 164°, tandis qu'Eberhard trouve pour le chlorhydrate « de sa pseudo-éphédrine racémique le point de fusion 180-181°, de « telle façon qu'on ne peut penser à une identité des deux substances. »

Ce qu'il y a de curieux c'est que, ici, c'est Späth qui se trompe : les points de fusion indiqués par lui sont tous les deux faux.

transformant en pseudo-éphédrine (F. 114°) par acétylation on par chauffage avec HCl. Ce sont les caractères donnés par Spâth pour l'éphédrine synthétique.

Eberhard a donc bien obtenu directement l'éphédrine synthétique elle-même. C'est là un fait des plus intéressants.

Une autre synthèse conduisant à une base racémique (pseudo-éphédrine) a été brevetée par Nagaï qui réduit par le zinc le produit de condensation de la benzaldéhyde et du nitrométhane (phénylnitropropanol) en présence de formol.

Enfin, un antre essai de synthèse qui, *a priori*, pouvait sembler également très rationnel, est celui que l'un de nous a décrit il y a plusieurs années et qu'il a repris en collaboration avec J. Puyal. On part du phényléthylcarbinol. $C^6H^5.CHOH.CH^2CH^3$. Cet alcool est déshydraté par passage sur de la terre d'infusoires à une température de 350°, en opérant dans le vide. On obtient ainsi le propénylbenzène, $C^6H^5.HC{=}CHCH^3$, avec d'excellents rendements. Ce carbure est traité soit par de l'acide hypo-iodeux ($I + HgO + H^2O$), soit par le brome en solution aqueuse étendue (cette solution contient surtout BrOH). On obtient une halohydrine à laquelle, en s'appnyant sur des travaux antérieurs (Fourneau et Tiffeneau), on était en droit d'attribuer la constitution suivante :

$$C^6H^5.CHOH.CHBr.CH^3$$

L'action de la méthylamine sur cette halohydrine devait fournir l'éphédrine (ou la pseudo-éphédrine). Or, on obtient une base cristallisée dont l'odeur rappelle tout à fait celle de l'éphédrine, qui offre beaucoup d'autres analogies avec elle mais aussi quelques différences ; en particulier elle fond plus haut de quelques degrés. Comme c'est un alcaloïde racémique et qu'on ne connaissait encore ni l'éphédrine, ni la pseudo-éphédrine, inactives au moment où ces recherches étaient effectuées, les différences s'expliquaient tout naturellement pour nous. C'est seulement le Mémoire de Spâth qui montra que la base du propénylbenzène n'était pareille à aucune des deux autres.

On était cependant excusable de penser qu'on avait préparé l'éphédrine racémique, car la seule autre base qui pouvait se faire dans la réaction :

c'est-à-dire :
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ C^6H^5.CH\ C{-}CH^3 \\ \quad\ \ |\qquad\ \ \backslash OH \\ \ NH.CH^3 \end{array}$$

avait été obtenue par Emde en traitant par la méthylamine la phénylbromoacétone, $C^6H^5.CHBr.COCH^3$, puis en réduisant l'amine obtenue. Or, cette base est liquide, incristallisable (d'après Edme), tandis que celle du propénylbenzène est solide. Le chlorhydrate d'Emde fondait à 191-193°, l'autre à 178°. Ces différences ont fait écarter l'idée d'une identité entre la base obtenue par l'un de nous et celle du chimiste allemand.

Si cependant nous revenons au propénylbenzène, nous voyons

que l'acide hypobromeux peut s'y fixer d'une manière inverse de celle qui avait été tout d'abord envisagée et donner : $C^6H^5.CHBr.CHOHCH^3$. Toutefois, dans le cas du styrolène, l'un de nous a déjà signalé avec Tiffeneau : 1° Que l'acide hypobromeux se place de telle sorte que l'oxhydryle est près du noyau; 2° que dans l'action des amines sur les deux phénylbromoéthanols isomères la position de l'halogène ne détermine pas celle de la fonction aminée. C'est ainsi que, agissant sur les deux bromhydrines $C^6H^5CHBrCH^2OH$ et $C^6H^5.CHOH\ CH^2Br$, la méthylamine se place toujours sur le carbone le plus éloigné du noyau benzénique. Rien ne permettait de supposer que ce serait le contraire dans le cas qui nous occupe présentement.

Pour montrer que le problème n'est pas très simple, nous relaterons en quelques mots certains travaux de Mannich. Ce savant, dans un fort intéressant mémoire sur l'adrénaline, dit que, dans l'action de la méthylamine sur les bromhydrines du diméthoxystyrolène et de l'isoeugénol, il se fait intermédiairement un oxyde d'éthylène qui réagit parfois dans les deux sens, parfois dans un seul. Dans le premier cas, celui du méthoxystyrolène, il a pu isoler deux produits de la réaction, mais il n'a pas fourni la preuve que l'un d'eux était bien l'éther diméthylique de l'adrénaline, car (par déméthylation) l'une des bases ne conduit pas à l'adrénaline, et l'autre, celle qui devrait en donner, perd de la méthylamine. Dans le second cas, il a pu isoler par déméthylation une substance répondant à la formule d'une méthyladrénaline, mais qui n'a aucune des propriétés physiologiques du principe actif des glandes surrénales et qui certainement ne renferme pas de fonction aminée en β.

II. — *Partie expérimentale.*

Nous avons donc entrepris d'éclairer ce qui, dans les essais de la synthèse de l'éphédrine, était resté obscur, et nous avons préparé à la fois la base de Emde et celle d'Eberhard en suivant, à peu de choses près, les indications fournies par ces savants.

Pour préparer la base de Emde on part, comme nous l'avons vu, de la méthylbenzylcétone. Celle qui a servi à nos recherches a été préparée pour nous par M. Aboulenc, chimiste aux Etablissements Poulenc frères, en faisant passer sur de l'yttria chauffée à 335° un mélange d'acide phénylacétique et d'acide acétique; ce procédé est dû, on le sait, à M. l'abbé Senderens. La phénylcétone est bromée à 0° par du brome en solution acétique. Les rendements sont tout près d'être quantitatifs.

Il est tout à fait inutile de purifier la bromo-acétone; on la traite telle quelle par de la méthylamine en solution benzénique en opérant à basse température. *La réaction est presque instantanée*, elle est complète en quelques minutes et elle s'accompagne de la précipitation quantitative de bromhydrate de méthylamine. On extrait la base par de l'acide chlorhydrique étendu et on réduit directement la fonction cétonique par l'amalgame de sodium en opérant à basse température.

Nous n'insistons pas sur l'isolement de l'amino-alcool formé;

c'est toujours la même méthode : passage de la base en solution acide, extraction par l'éther de tous les corps non basiques, mise en liberté de la base par un alcali, etc.

L'amino-alcool distille à 150°/25 mm. Il peut rester longtemps liquide. Nous avons déjà dit que Emde n'avait pas réussi à le faire cristalliser. Amorcé par une trace de cristaux provenant du traitement du proménylbenzène, le liquide se prend en une masse qu'on fait recristalliser dans de l'éther de pétrole. Les cristaux fondent à 60° : c'est exactement le même P. F. que celui qui a été observé pour la base du propénylbenzène.

Le mélange fond à 60°. L'un de nous avait indiqué autrefois 178° pour le chlorhydrate, mais, après 2 ou 3 cristallisations dans l'alcool, le P. F. se stabilise à 191-193°.

Les autres propriétés sont résumées ci-aprè : iodométhylate, P. F. 225°; bromométhylate, P. F. 210°; chlorométhylate, P. F. 220° (hygroscopique).

Nous avons vu que l'action de l'anhydride acétique sur l'éphédrine la transforme en dérivé acétylé de la pseudo-éphédrine. Dans le cas de la base que nous venons de préparer, il n'y a pas d'isomérisation au cours de l'acétylation. Si on hydrolyse les acétylés on récupère, en effet, la base primitive ; cela tendrait à prouver que la synthèse conduit à l'isomère le plus stable; de même que dans le cas de l'éphédrine la synthèse conduit presque toujours à la pseudo-éphédrine (1). Dans tous les cas les dérivés acétylés nous ont permis d'identifier d'une façon encore plus précise la base de Emde et celle qui provient du propénylbenzène. Les dérivés acétylés des bases des deux origines ont tout à fait les mêmes propriétés. Leurs chlorhydrates fondent à 176°. Il n'y a aucun doute : la base de Emde et celle qu'on obtient en partant du propénylbenzène ne sont qu'une seule et même substance. Voici un point bien établi.

Nous devions maintenant apporter une dernière précision aux travaux d'Eberhard et montrer que son alcamine est bien la pseudo-éphédrine racémique, ce qui est mis en doute par Späth et Göhring. Nous avons donc repris la série des réactions précédentes en partant cette fois de la phényléthylcétone, dont on prépare la phénylbromoéthylcétone (en suivant la méthode décrite par Pampet, G. Schmidt et Ch. Schmidt). Sur ce dérivé bromé, on fait agir la méthylamine dans des conditions indiquées pour la base précédente. Nous devons faire remarquer, toutefois, que l'action de la méthylamine est beaucoup plus lente. On doit abandonner le mélange pendant au moins 48 h., à la température ordinaire, si l'on veut que les rendements soient convenables (2).

(1) Nous nous proposons d'opérer la réduction par Pd et H pour voir si dans le cas de la base de Emde on obtient l'amino-alcool isomère, comme Eberhard l'a observé pour la méthyl-amino-éthylphénylcétone.

(2) L'action des amines sur les dérivés halogénés est particulièrement énergique quand il n'y a pas d'hydrogène fixé sur les carbones voisins de celui qui supporte l'halogène.

Ex. : ICH^3; $CH^2BrCO^2C^2H^5$; $C^6H^5CHBr.CO^2C^2H^5$; $CH^3CO.CH^2Cl$; etc.

Par réduction de la solution de la méthylaminopropiophénone on obtient une base cristalline, F. 117°, dont voici les caractères : base peu soluble dans l'eau, crist. en longues aiguilles. Iodométhylate F. 205°, chlorhydrate, F. 181°.

Nous n'avons plus à présent qu'à faire le dédoublement des bases suivant la méthode indiquée par Späth. Si nous y réussissons (ce qui n'est pas douteux), le procédé d'Eberhard pour obtenir la pseudoéphédrine se trouvera être beaucoup plus avantageux que celui de Späth, car il deviendra très facile de préparer de grandes quantités de cette base et, par conséquent, de pseudo-éphédrine et d'éphédrine actives; le prix de revient de ces bases synthétiques doit être certainement beaucoup moins élevé que celui de l'alcaloïde naturel.

Ainsi sont résolues d'une façon définitive, non seulement les synthèses complètes de l'éphédrine et de la pseudo-éphédrine actives, qui ont été réalisées par Späth et Göhring, mais aussi celles de la pseudo-éphédrine et de l'éphédrine racémiques, dues aux mêmes auteurs et, avant eux à Eberhard. De la pseudo-éphédrine, il est facile de passer à l'éphédrine. Mais la réduction catalytique en présence de Pd est aujourd'hui si pratique que même l'éphédrine racémique paraît directement abordable. Enfin, nous avons établi la constitution d'une base isomère qui était encore douteuse.

Il reste maintenant à accomplir une tâche très intéressante, à laquelle l'un de nous a déjà consacré plusieurs publications : la synthèse des isomères de l'éphédrine, leur dédoublement en leurs isomères actifs, leur étude physiologique et celle de leurs dérivés dans le noyau.

Parmi les isomères de l'éphédrine, les seuls qui, *a priori*, peuvent offrir un intérêt thérapeutique, sont ceux dont la fonction aminée se trouve placée en β par rapport au noyau benzénique, c'est-à-dire les dérivés de la β-phényléthylamine. On sait que l'adrénaline, l'hordénine, la tyramine, appartiennent à cette série, et que l'éphédrine elle-même s'y rattache. Par conséquent les investigations doivent porter avant tout sur les trois isomères suivants :

$$C^6H^5.COH(CH^3)-CH^2.NHCH^3 \qquad C^6H^5-CH\begin{cases}CH^2N<\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\\CH^2OH\end{cases}$$

$$C^6H^5CH^2.CH(N<\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix})-CH^2OH$$

Quand il s'agit de synthèses de cet ordre, on éprouve deux difficultés : D'une part, il n'existe pas de méthode générale pour préparer les amino-alcools à fonction alcoolique primaire, sauf l'excellente méthode de Gault qui suppose la préparation préalable d'un acide aminé et qui ne s'applique qu'aux éthers d'acides aminés dont la fonction aminée est tertiaire.

Mais la principale difficulté consiste surtout dans le dédoublement des bases obtenues. C'est une vraie chance que la pseudo-éphédrine ait pu être dédoublée ; c'est une chance non moins grande que, par simple chauffage avec l'acide chlorhydrique, elle s'isomérise en donnant de l'éphédrine.

C'est pour ces raisons que l'un de nous a insisté dans un travail récent, fait en collaboration avec M. Sandulesco, relatif au dédoublement de certains acides nitrés, sur l'importance qu'il y avait pour les chimistes à avoir en mains le plus grand nombre possible d'acides actifs. On ne saurait trop recommander de diriger de ce côté les jeunes gens qui veulent faire des thèses de Doctorat de l'Université.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.)

BIBLIOGRAPHIE

1. Behr-Bregowski .... *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1521, 1522.
2. Bümming .... *Inaug. Dissert.*, *Marburg*, 1909.
3. Busch .... *Zeit. f. angew. Chem.*, 1918, t. **1**, p. 232.
4. Calliess .... *Apoth. Ztg*, 1910, n° 72 : 1911, n° 37; *Inaug. Dissert.*, *Marburg.*, 1912. *Arch. d. Pharm.*, 1912, t. **250**, p. 164.
5. Claisen et Manasse .... *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 526-530.
6. Decker et Becker .... *Ann.*, 1913, t. **395**, p. 362.
7. Eberhard .... *Inaug. Dissert*, *Marburg*, 1914. *Arch. d. Pharm.*, 1915, t. **253**, p. 62, 91 ; 1917, t. **255**, p. 142, 147; 1920, t. **258**, p. 97.
8. Emde .... *Arch. d. Pharm.*, 1906, t. **244**, p. 241, 255, 269 ; 1907, t. **245**, p. 662; 1909, t. **247**, p. 55, 137, 354 ; 1911, t. **249**, p. 110, 354, 368. *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 1727.
9. Emde et Runne .... *Arch. d. Pharm.*, 1911, t. **249**, p. 368.
10. Eschweiler .... *D. ch. G.*, 1905, p. 880.
11. Flaecher .... *Arch. d. Pharm.*, 1904, t. **242**, p. 382, 383.
12. Fourneau .... *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1901, t. **20**, p. 481 ; 1907, t. **25**, p. 593.
13. Fourneau et Puyal .... *Ann. esp. fis et Quim.*, Oct. 1922, p. 394.
14. Fourneau et Sandulesco .. *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. **31**, p. 988; 1923, t. **33**, p. 459.

15. FOURNEAU et TIFFENEAU.... *Bull. Soc. Chim.*, 1913, t. **13**, p. 971 ; 1914, t. **15**, p. 275.
15 *bis*. FOURNEAU et Mme RAMART. *Bull. Soc. Chim.*, 1920, p. 519.
16. FRANKE .... *Mon. f. Ch.*, 1900, t. **21**, p. 205.
17. GABRIEL.................. *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1151.
18. GADAMER.................. *Arch. d. Pharm.*, 1908, t. **246**, p. 266, 574.
19. GADAMER et KUNTZE....... *Arch. d. Pharm.*, 1911, t. **249**, p. 615.
20. GÖHRING.................. *Arch. d. Pharm.*, 1909, t. **247**, p. 145.
21. HARTWICH................. *Neue Arzneidrogen.*
22. HESS et UIBRIG........... *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1974.
23. HOLLEMANN et BOESEKEN... *Trav. chim. des Pays-Bas*, 1898, t. **17**, p. 73, 79.
24. KLAGES................... *Sitzungs., D. ch. G., zü Heidelberg*, 1905, t. **18**, p. 11.
25. KOHN .... *Wiener Akad. Mon.*, 1907, p. 330.
26. KOLB..................... *Ann.*, t. **291**, p. 267, 276.
27. COLB et GABRIEL.......... *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1127.
28. LADENBURG et CELSCHLAGEL. *D. ch. G.*, 1889. t. **22**, p. 1823.
29. MANNICH .... *Arch. d. Pharm.*, 1915, t. **153**, p. 181 ; 1910. t. **248**, p. 131 ; 1917, t. **255**, p. 142.
30. MERCK .... *Merck's Ber.* 1893, p. 13 ; 1894, p. 177.
31. MILLER.................... *Arch. d. Pharm.*, 1902, t. **240**, p. 481, 498.
32. NAGAÏ..................... *Berl. kl. Woch*, 1887, n° 38. *Chem. Zeit.*, 1890, p. 441. *Can.* 263390, 1920, p. 24. (*Ref. Chem.. Abstr.* 1920, p. 297). *U.S.P.* 1356877, 26-10-20 ; *Appl.* 1-1-16 (voir *E.P.* 120936 ; *J.* 1919, 90 A.) *Ref. J. pf Soc. of Chem. Ind.*, t. **39**, 1920, 833 A, et *Chem. Abstr.*, 1921, p. 412
33. NÖLTING................... *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 563.
34. OGATA .... *J. Pharm. Soc. Japan*, 1919, t. **451**, p. 751, 764 (*Ref. Chem. Abstr.*, 1920, p. 745).
35. RABE...................... *D. ch. G.*, t. 1911, t. **44**, p. 824, 825.
36. RABE et HALLENSLEBEN..... *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 884, 2622,
37. SCHMIDT (Chr.)............ *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 3250, 3253 ; 1897, t. **30**, 1521.
38. SCHMIDT (E)............... *Arch. d. Pharm.*, 1905, t. **243**, p. 73 ; 1906, t. **244**, p. 240, 269, 299 ; 1908, t. **246**, p. 210, 212, 213 ; 1909, t. **247**, p. 130, 141 ; 1911, t. **249**, p. 221, 222, 224, 226, 239, 305 ; 1912, t. **250**, p. 141 ;

1913, t. **251**, p. 320; 1914, t. **252**, p. 89, 112, 124; 1915, t. **253**, p. 52, 62: *Chem. Zeit.*, 1903, p. 11, 972.
39. Spath et Göhring .... *Chem. Zeit.*, 1910, p. 507. *Mon. f. Chem.*, 1920, p. 319.
40. Wenzel .... *Mon. d. Chem.*, 1917, t. **38**, p. 267.
41. Willstatter et Hug ...... *Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **79**, p. 155.

N° 73. — Sur la composition de l'essence du pin pignon (Pinus pinea), par G. DUPONT et Mlle M. BARRAUD.

(1.4.1924.).

Le pin pignon ou pin franc (pinus pinea L) est certainement la variété de pin la plus belle et la plus connue. En Italie, il est fort cultivé pour ses fruits, dont la récolte est très rémunératrice, et pour son bois; c'est l'arbre classique des paysages italiens; il est communément appelé, dans ce pays, « pin domestique » (pinus domestico).

Le pin franc pousse, non seulement en Italie, mais dans tout le Midi de la France, en Espagne, en Algérie, etc...

Depuis quelques années, cette variété de pins a été exploitée en Italie pour la résine, mais, en général, celle-ci est mélangée à la gemme de pin maritime beaucoup plus abondante. Les essais qui furent faits en vue d'introduire sur le marché de l'essence de pin pignon pure aboutirent à un échec, par suite des qualités toutes particulières de cette essence.

Il ressort, en effet, d'une étude approfondie de cette essence, faite par M. F. G. Palazzo (1), que, dans cette essence, le carbure dominant n'est plus, comme dans la majeure partie des essences de térébenthine, le pinène, mais le *limonène*. L'essence du pin pignon vient, ainsi, se mettre à côté des quelques rares essences de térébenthine non pinéniques comme celle du *pinus Serotina*, étudiée par Herty et Dickson (2), constituée, elle aussi, principalement de limonène.

D'après M. Palazzo, les essences recueillies présentent, en moyenne, les propriétés suivantes : $d_{15} = 0{,}8496$; $n_D^{20} = 1{,}4737$; $\alpha_D = -95°0$.

Cette essence, soumise à deux distillations successives à l'aide d'une colonne de Ladenburg, donne :

	Poids gr	n_D^{20}	α_D
Au-dessous de 170°	13,2	1,4710	— 94°66
174°-174°,5	125,0	1,4710	— 96,10
174°,5-175°	141,0	1,4712	— 98,47
175-176°	78,0	1,4714	—100,40
176-177°	19,6	1,4717	—100,83
Résidus	»	non étudiés	

(1) *Ann. d. R. Inst. For.*, **1917**, vol. 2.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, 1908, t. **30**, p. 872.

M. Palazzo démontre la présence d'une forte proportion de limonène qu'il considère comme le constituant terpénique à peu près unique de cette essence.

Connaissant l'extrême insuffisance des colonnes de Ladenburg pour la séparation des constituants terpéniques, nous avons jugé utile, pour préciser la composition de l'essence considérée, de reprendre son étude à l'aide de la colonne spéciale qui nous a déjà permis de séparer les constituants de diverses essences (1) : la montée notable du pouvoir rotatoire durant la distillation faite par Palazzo permettait de prévoir l'existence d'au moins un constituant de tête différent du limonène et il était à prévoir d'autre part que, dans cette essence, comme dans toutes celles que nous avons étudiées, des sesquiterpènes doivent se rencontrer dans les produits de queue. Nous nous sommes particulièrement efforcés de rechercher et d'étudier ces constituants de l'essence de pin pignon.

Nous avons opéré sur une gemme obligeamment récoltée pour nous en Espagne, dans la province de Grenade (Andalousie) par M. de Zavala, ingénieur des forêts.

Cette gemme a l'aspect ordinaire de la gemme de pin maritime mais une forte odeur de limonène. Suivant nos procédés habituels, l'essence a été extraite de la gemme par entraînement à la vapeur d'eau.

La teneur en essence a été trouvée, pour deux échantillons de la même amasse :

1er échantillon	16 0/0
2e échantillon	18 0/0

L'essence globale présentait les caractéristiques suivantes :

Densité d_{15} .... $= 0,8506$

Rotations sur 10 cm. (pour les raies de l'arc au mercure).	Raie jaune	$\alpha_J = -84,53$
	Raie verte	$\alpha_V = -96,02$
	Raie indigo	$\alpha_I = -164,12$
Indices à 25°	Raie jaune	$n_J = 1,4700$
	Raie verte	$n_V = 1,4707$
	Raie indigo	$n_I = 1,4750$

Cette essence est donc très voisine de celle étudiée par Palazzo, quoique d'un pouvoir rotatoire légèrement inférieur.

Nous avons soumis 574 gr. de cette essence à la distillation fractionnée avec une de nos colonnes de 2 mètres, sous un vide de 13 mm. Le résultat du fractionnement a été le suivant :

(1) Voir G. Dupont, « Composition et applications industrielles des essences de térébenthine », *Chimie et Industrie*, 1922, vol. 8, n° 3. — *Id.* « Les essences de térébenthine », *Ann. de Chim.*, mars 1924.

Distillation de $0^{kg},574$. Colonne de 2 mètres ; vide 13 mm.

	Poids	Rotations sur 10 cm.			$\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$	n_J^{25}	d_{15}
		α_J	α_V	α_I			
I........	37gr	— 40,21	— 45,46	— 76,54	1,130	1,4580	0,8618
II	33	— 43,32	— 49,00	— 83,72	1,131	1,4596	0,8594
III	33	— 75,30	— 85,48	—145,88	1,135	1,4656	0,8438
IV.......	50	— 99,55	—113,25	—194,65	1,137	1,4678	0,8435
V	67	—106,27	—121,08	—208,25	1,136	1,4676	0,8450
VI.......	47	—108,20	—123,00	—211,70	1,136	1,4680	0,8454
VII......	49	—108,83	—123,68	—213,00	1,136	1,4683	0,8451
VIII.....	51	—109,09	—124,12	—213,89	1,137	1,4681	0,8458
IX.......	45	—108,93	—123,75	—213,15	1,136	1,4680	0,8460
X	47	—109,13	—124,05	—213,50	1,136	1,4682	0,8860
Résidu ..	101	Brunâtre. Lectures impossibles.........					0,8835

Les queues redistillées dans le vide (colonne Vigreux) nous ont donné d'autre part :

	Ébull.	Poids	α_J	n_D^{25}	d_{15}	n_J^{20}
XI.......	75-76°	51gr	—104°,72	1,4698	0,8482	
XII......	75-80°	4	—	1,4756	0,8641	
XIII.....	75-100°	5	—	1,4902	0,9028	
XIV	128°,5-129°	21	—0°,5	1,4968	0,9157	1,4983
XV......	129-132°	8	—	—	0,9032	
Résidu ..	»	6	—	—	—	

Les résultats sont résumés sur les courbes des figures 1 et 2. (Voir p. suivante.)

L'allure des courbes montre que la majeure partie de l'essence est constituée par un carbure à fort pouvoir rotatoire et à faible densité. Ce carbure est bien, comme l'a indiqué Palazzo, du limonène ; nous le démontrerons plus loin.

Mais dans les produits de tête de distillation, le fractionnement obtenu met hors de doute l'existence d'un autre constituant de pouvoir rotatoire plus faible et de densité plus forte, que nous montrerons être du pinène. Dans toutes les fractions intermédiaires, les cordes de dispersion rotatoire sont pratiquement concourantes : nous sommes donc conduits à conclure que l'essence ne contient pas de quantités importantes d'autre constituant terpé-

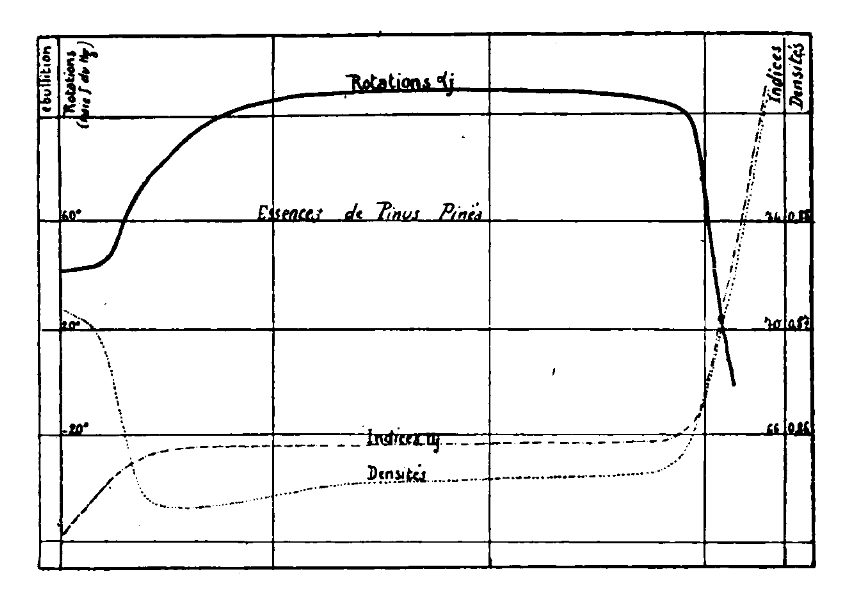

ébullition
Rotations
Rotations αj
Essences de Pinus Pinéa
Indices nj
Densités
Indices
Densités
60°
20°
-20°
74
70
66
0,85

Fig. 1.

Fig. 2.

nique que le pinène et le limonène (1). Dans les produits de queue, on constate l'existence d'un palier très net vers 128°,5–129°,13 mm. et ceci met en évidence la présence assez abondante d'un constituant lourd que nous montrerons être un sesquiterpène.

Caractérisation des constituants.

1° La fraction I est du *pinène à peu près pur*, caractérisé par sa dispersion rotatoire, son indice et sa densité. Pour le pinène pur d'Alep, nous avons, en effet, trouvé :

$$d_{15} = 0,8620$$

$$n_J^{12} = 1,4649 \qquad \text{soit } n_J^{15} = 1,4640$$

Dispersion rotatoire........ $\frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1,133$

Le pinène a été caractérisé chimiquement dans cette fraction par son *nitrosochlorure* que nous avons aisément obtenu et qui fondait à 103–103°,5 ;

2° Nous avons vérifié que la fraction 2 ne contenait pas de quantité notable de nopinène. Dans ce but, nous avons soumis cette fraction à l'oxydation permanganique. Dans les produits d'oxydation, nous n'avons pas trouvé trace d'acide nopinique, bien que l'insolubilité de son sel de soude soit une réaction sensible de cet acide, nous devons donc conclure que cette essence ne *contient pas de nopinène*. Ce fait est d'accord avec la remarque précédemment faite au sujet des cordes de dispersion rotatoire ; le nopinène ayant une grosse influence sur la dispersion rotatoire, une faible quantité dans la fraction 2 devrait nettement en abaisser la dispersion ;

3° Le *limonène* est caractérisé, dans les fractions principales, par ses propriétés physiques d'abord : son odeur d'une part, ses constantes physiques d'autre part, d'accord avec celles attribuées, par les laboratoires de Schimmel et Cie, au limonène de l'essence de sapin blanc.

Les résultats trouvés par nous :

$$d_{15} = 0,8460 \qquad n_D^{20} = 1,4713$$

sont pratiquement identiques aux précédents.

Quant au pouvoir rotatoire, les valeurs les plus fortes rencontrées pour le limonène sont ;

$[\alpha]_D = -119°,41$ pour le *l*-limonène de l'essence de sapin blanc ;

$[\alpha]_D = +125°,36$ pour un *d*-limonène synthétique préparé par Godlewski et Rohauovitsh (2).

(1) Toutefois, le minimum trouvé pour les densités dans la fraction IV laisse supposer l'existence d'une petite quantité d'un constituant intermédiaire de faible densité, dont nous n'avons pas déterminé la nature.

(2) *Chem. Zeit.*, 1899, t. **124**.

Nous obtenons ici :

$$[\alpha]_D = -123°,7$$

Nous avons donc ici un *l*-limonène plus actif que tous les limonènes naturels signalés mais très voisin du *d*-limonène de Godlewski et Rohanovitsh. Nous avons chimiquement caractérisé le limonène :

a) Par son tétrabromure, f. 104-105° ;
b) Par son dibromhydrate, f. 63-64° ;
c) Par son nitrosochlorure, f. 104°.

4° L'existence d'un *sesquiterpène* inactif dans les fractions de queue (fr. XIV) est rendue fort probable par les propriétés physiques de cette fraction.

Pour démontrer sa présence, nous avons analysé le produit après une distillation sur le sodium dans le but de le débarrasser des quelques produits d'oxydation qui le souillent. La combustion a donné les résultats suivants :

Analyse. — 0gr,2313 de matière ont donné 0gr,2431 d'eau et 0gr,7403 de CO^2. — Trouvé : C 0/0, 87,28; H 0/0, 11,67. — Calculé pour $C^{15}H^{24}$: C 0/0, 88,23; H 0/0, 11,76.

La proportion un peu faible de carbone tient sans doute à la présence d'une certaine proportion restante de produits d'oxydation. Nous possédions une trop faible quantité de ce produit pour pousser plus avant sa purification.

Nous avons en vain essayé d'obtenir un dérivé cristallisé de ce sesquiterpène. Il ne nous a donné ni nitrosochlorure, ni nitrosite, ni nitrosate, ni bromhydrate, ni bromure, mais nous avons déjà remarqué que cette absence de dérivés cristallisés est assez fréquente chez les sesquiterpènes des essences de térébenthine.

Ce sesquiterpène, distillé sur le sodium, est un liquide fluide incolore, à odeur fine, optiquement inactif, $d_{15} = 0,9157$, $n_D^{20} = 1,4983$.

Proportions des divers constituants.

En résumé, l'essence de *pinus pinea* contient les constituants suivants :

1. Pinène;
1. Limonène;
1. Sesquiterpène, souillé d'une certaine quantité de produits d'oxydation.

Les proportions de ces constituants peuvent se déduire des résultats précédents :

Pour calculer les proportions de pinène et de limonène, dans les fractions qui les contiennent, nous avons considéré comme pur le pinène de la fraction 1 et le limonène de la fraction 8. Si donc, dans une fraction de rotation α, n est la proportion de pinène

(rotation α_p) et $(1-n)$ celle du limonène (rotation α_l), nous savons que d'après la loi de Biot ou a :

$$x = \frac{\alpha_l - \alpha}{\alpha_l - \alpha_p}$$

Nous pouvons, par suite, calculer les proportions de pinène contenues dans les diverses fractions de tête. En totalisant ces quantités, nous arrivons finalement à la composition globale suivante, pour l'essence que nous avons étudiée :

Pinène	16.7 0/0
Limonène	75.4
Sesquiterpène	6.6
Résidu (produit d'oxydation)	1.3
	100.0

En somme, l'essence de térébenthine de pinus pinea peut être regardée comme une source très intéressante de limonène lévogyre très actif. La petite quantité de pinène qui l'accompagne ponrra en être assez aisément séparée par une distillution avec une bonne colonne.

Laboratoire de l'Institut du Pin.
(Institut des recherches agronomiques.)

N° 74. — Recherches sur quelques dérivés du tétra- et du décahydronaphtalène; par MM. E. BŒDTKER et O. RAMBECH.

(11.3.1924.)

Nous avons voulu voir si le [1.2.3.4]-tétrahydronaphtalène se prêterait à la réaction de Friedel-Crafts. Puisque cet hydrocarbure contient un noyau benzénique la possibilité d'y substituer des atomes d'hydrogène par des radicaux alcoyles au moyen de cette réaction classique paraissait bien probable. D'autre part, la présence d'un noyau hydrocyclique ou d'une chaîne latérale fermée, si l'on envisage le tétrahydronaphtalène comme un homologue du benzène, le [1.2]-butylènebenzène normal, était de nature à compliquer la réaction jusqu'à la rendre impossible dans la direction voulue. Nous avons en effet rencontré bien des difficultés dès le commencement de nos expériences. Il se trouve que le chlorure d'aluminium réagit déjà sur le tétrahydronaphtalène tout seul, et cela à la température ordinaire, en provoquant, soit des condensations, soit des dédoublements.

Nous avions déjà poursuivi nos recherches depuis plusieurs mois lorsque nous avons eu connaissance d'un brevet (1) traitant justement le même sujet. Nos résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus par M. Schrœter et décrits dans ledit brevet. Nous avons notamment isolé deux produits cristallisés, l'octohydro-

(1) *Chem. Centr.* 1921 (2), p. 739. Tetralingesellschaft M. G. Schrœter.

anthracène et l'octohydrophénanthrène, dout M. Schrœter exprime la formation par la réaction bien simple : $4 C^{10}H^{12} = 2 C^{14}H^{18} + 2 C^{6}H^{6}$.

Le benzène est en effet la première substance qu'on recueille en distillant le produit brut de la réaction. Les deux hydrocarbures de formule $C^{14}H^{18}$ sont contenus dans la fraction 160-170°, obtenue sous la pression de 12 mm. L'octohydroanthracène bout à 167° sous 13 mm., à 299° sous pression ordinaire ; son point de fusion est de 72-73°. Il est donc bien identique à celui décrit par M. Schrœter qui lui assigne la formule $C^{6}H^{8}\left\langle\begin{array}{c}CH\\ |\\ CH\end{array}\right\rangle C^{6}H^{8}$.

Cet hydrocarbure est vivement attaqué par l'acide nitrique lumant. Il en résulte une tétranitrodioxyanthraquinone, que nous jugeons identique à celle décrite par MM. Rœmer et Schwarzer (1). Elle forme des cristaux jaunes, solubles dans le benzène, très peu dans l'alcool, non fusibles à 300°.

Dosage de l'azote. — I. Matière, 0gr,0865 ; N, 10cc,1 (17° et 760 mm.). — II. Matière, 0gr,0834 ; N, 10cc,5 (15° et 760 mm.). — Trouvé : I. N 0/0, 13,5 ; II. N 0/0, 13,1. — Calculé pour : $C^{14}H^{4}O^{12}N^{4}$: N 0/0, 13,3.

L'octohydrophénanthrène fond déjà à la température ordinaire (à 16°,5 selon M. Schrœter).

Nous avons voulu voir si la réaction inverse de celle de la formation de deux octohydrures pouvait se faire réaliser, si, en d'autres termes, le tétrahydronaphtalène était régénéré par l'action du chlorure d'aluminium sur les octohydrures et le benzène en excès (2) : $2 C^{14}H^{18} + 2 C^{6}H^{6} = 4 C^{10}H^{12}$. Pour cette expérience nous n'avons pas voulu employer les octohydrures purs cristallisés. Nous nous sommes contentés des huiles-mères qui en contenaient encore et dont nous avons fait bouillir 30 gr. avec 270 gr. de benzène et 5 gr. de chlorure d'aluminium pendant 8 heures sur bain-marie. Nous avons obtenu 10 gr. de tétrahydronaphtalène. La réaction est donc réversible.

Cependant, ces octohydrures cristallisés et le benzène ne constituent qu'une faible partie des produits formés dans l'action du chlorure d'aluminium sur le tétrahydronaphtalène. Le produit principal est constitué par des huiles visqueuses bouillant entre 200 et 300° sous une faible pression et laissant des résines asphaltiques dans le ballon à distiller. Une portion importante bout à 237° sous 13 mm. Nous avons essayé de régénérer le tétrahydronaphtalène de ces huiles.

Nous en avons donc fait bouillir 200 gr. avec 1800 gr. de benzène et 5 gr. de chlorure d'aluminium sur bain-marie pendant 10 heures. Il en est résulté 15 gr. de tétrahydronaphtalène. L'expérience répétée avec l'huile inaltérée, 5 gr. de chlorure d'aluminium et la même quantité de benzène en a fourni encore 10 gr. La même expérience, exécutée avec la résine asphaltique, n'a rien donné du tout.

(1) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1045.
(2) *Cf.* Bœdtker et Halse, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 19, p. 444.

L'effet décomposant du chlorure d'aluminium sur le tétrahydronaphtalène était de nature à nous faire abandonner notre projet primitif. Nous avons tout de même voulu essayer et malgré tout nous avons réussi, au moins en partie, à préparer des homologues monoalcoylsubstitués du tétrahydronaphtalène.

Nous n'avons pu fournir la preuve directe que le radical alcoyle entre dans la position β; nous estimons cependant que cela est certain.

Or, le tétrahydronaphtalène, considéré comme un homologue [1.2]-alcoylsubstitué du benzène, doit laisser entrer un troisième radical alcoyle de préférence dans la position [4]. D'autre part, considéré comme un dérivé du naphtalène, ce même hydrocarbure sera de préférence alcoylsubstitué dans la position β. Partant de l'un ou l'autre point de vue, on arrive donc à la même conclusion.

Le [1.2.3.4]-tétrahydronaphtalène qui nous a servi de matière première possédait les constantes suivantes : point d'ébullition 212° (température corrigée) sous 760 mm.; densité d_4^{17} = 0,9737; indice de refraction n_D^{17} = 1,5468, d'où la réfraction moléculaire R_m = 42,98; calculé pour $C^{10}H^{12}$ R_m = 42,58.

Le β-méthyltétrahydronaphtalène, β-$C^{10}H^{11}CH^3$, a été préparé par M. Schrœter (1) par hydrogénation du β-méthylnaphtalène. Il eût été particulièrement intéressant d'obtenir cet hydrocarbure par la réaction Friedel-Crafts en vue de la comparaison. Seulement, bien que nous ayons varié les conditions de l'expérience de toutes les façons imaginables, nous n'avons pas réussi. Comme à chaque expérience il y avait toujours dégagement plus ou moins abondant d'acide chlorhydrique (ou bromhydrique), nous avons pensé qu'il s'était formé des homologues poly-méthylés; mais nous n'avons pu recueillir que les mêmes produits inopportuns qui se forment par l'action du chlorure d'aluminium sur le tétrahydronaphtalène seul.

β-Ethyltétrahydronaphtalène β-$C^{10}H^{11}C^2H^5$. — Nous avons obtenu cet hydrocarbure en mettant en présence 200 gr. de bromure d'éthyle, 700 gr. de tétrahydronaphtalène et 20 gr. de chlorure d'aluminium. Il est nécessaire de chauffer sur bain-marie pour déterminer un dégagement d'acide bromhydrique. Mais on n'en obtient que la moitié de la quantité calculée même si l'on chauffe une vingtaine d'heures ou si l'on ajoute encore du chlorure d'aluminium.

On verse alors dans l'eau chlorhydrique, lave à l'eau et à la lessive, sépare et sèche sur le chlorure de calcium. Le tétrahydronaphtalène inaltéré est récupéré par distillation. Puis on recueille une certaine quantité d'une fraction 230-250°.

L'expérience est répétée deux fois, les mêmes quantités des matières premières étant mises en œuvre. Les trois fractions 230-250° sont réunies et soumises à la distillation fractionnée dans le vide On obtient enfin une vingtaine de grammes d'un liquide bouillant à 119-120° sous 12 mm.

Analyse. — I. Matière, 0gr,1340; H^2O, 0gr,1220; CO^2, 0gr,4400. II. Matière, 0gr,1394; H^2O, 0gr,1240; CO^2, 0gr,4571. — Trouvé : I. H 0/0, 10,19; C 0/0,

(1) Brevet. Tetralin-Gesells, *Chem. Centr.*, 1922, t. 2, p. 1080.

89,56. II. H 0/0, 9,95; C 0/0, 89,41. — Calculé pour $C^{12}H^{16}$: H 0/0, 10,00; C 0/0, 90,00.

Poids moléculaire. — Matière, 0gr,1522; benzène, 21gr,8; ΔT = 0°,225; K = 51 (pour le benzène); d'où M = 158,2. — Calculé pour $C^{12}H^{16}$: M = 160.

C'est donc bien l'éthyltétrahydronaphtalène cherché. Son point d'ébullition sous pression ordinaire est de 244° (température corrigée); sa densité d_4^{17} = 0,9632 ; son indice de réfraction n_D^{16} = 1,5414 ; d'où la réfraction moléculaire R_m = 52,13. Calculé pour $C^{12}H^{16}$ R_m = 51,8.

Cet hydrocarbure doit être identique au β-éthyltétrahydronaphtalène obtenu par MM. Fleischer et Siefert (1) par réduction du β-acétyltétrahydronaphtalène, décrit par M. Scharwin (2), et dont ils indiquent le point d'ébullition à 127° sous 21 mm., température qui correspond sensiblement à celle trouvée par nous.

β-*Isopropyltétrahydronaphtalène*, $C^{10}H^{11}CH(CH^3)^2$. — On fait réagir 20 gr. de chlorure d'aluminium sur 100 gr. de chlorure de propyle normal et 600 gr. de tétrahydronaphtalène. Le chlorure d'aluminium se dissout assez vite pendant que le mélange s'échauffe et il y a un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. On laisse à la température ordinaire pendant 15 jours, puis, n'ayant recueilli que la moitié de l'acide calculé, on chauffe quelque temps sur bain-marie, ce qui ne détermine pas d'ailleurs un nouveau dégagement d'acide chlorhydrique. Alors on verse dans l'eau acidulée et procède de la façon connue. En distillant, près de la moitié du chlorure de propyle est récupérée inaltérée. Lorsque la température a atteint 220° on interrompt et distille ce qui reste dans le vide.

On obtient une fraction assez importante, distillant de 125 à 130° sous 7 mm. de pression. Redistillé presque tout, une quinzaine de grammes passe à 127° sous la même pression.

Analyse. — I. Matière, 0gr,1396; H^2O, 0gr,1304; CO^2, 0gr,4597. II. Matière, 0gr,1364; H^2O, 0gr,1280; CO^2, 0gr,4480. — Trouvé : I. H 0/0, 10,45; C 0/0, 89,80. II. H 0/0, 10,50; C 0/0, 89,58. — Calculé pour $C^{13}H^{18}$: H 0/0, 10,40; C 0/0, 89,60.

Poids moléculaire. — Matière, 0gr,1810; benzène, 21gr,8; ΔT = 0°,248; K = 51; d'où M = 170,7. — Calculé pour $C^{13}H^{18}$: M = 174.

C'est donc l'isopropyltétrahydronaphtalène ; le radical propyle normal se change, comme l'on sait, sous l'effet du chlorure d'aluminium en isopropyle.

Sous pression ordinaire cet hydrocarbure bout à 255-256° (température corrigée). Sa densité d_4^{16} = 0,9518; son indice de réfraction n_D^{16} = 1,5352; d'où la réfraction moléculaire R_m = 56,9. Calculé pour $C^{13}H^{18}$; R_m = 56,4.

β *Butyltétrahydronaphtalène tertiaire*, β-$C^{10}H^{11}C(CH^3)^3$. — Le chlorure d'isobutyle ne réagit que difficilement sur le tétrahydronaphtalène en présence du chlorure d'aluminium. En insistant on obtient cependant presque la quantité calculée d'acide chlorhydrique,

(1) *D. ch. G.*, t. **53**, p. 1259.
(2) *D. ch. G.*, t. **35**, p. 2513.

sans qu'il se soit formé une goutte de l'hydrocarbure cherché. Le groupe butylique a donc disparu comme le groupe méthylique de notre première expérience et il est difficile de se rendre compte de ce qu'il est devenu. Nous mentionnons toutefois qu'en distillant le produit brut de la réaction nous avons recueilli quelques centimètres cubes distillant avec le benzène qui se forme toujours, au-dessous de 100°. Comme ce liquide avait l'odeur butylique nous l'avons d'abord considéré comme du chlorure d'isobutyle inaltéré. Seulement, il était exempt de chlore. C'est donc peut-être le diisobutyle qui a pris naissance.

Nous avons eu plus de chance avec le chlorure de butyle tertiaire, $(CH^3)^3CCl$. On a mis en présence 80 gr. de ce chlorure, 500 gr. de tétrahydronaphtalène et 10 gr. de chlorure d'aluminium. Il n'y avait qu'une faible réaction à la température ordinaire. Après une semaine il ne s'était dégagé que 3 gr. d'acide chlorhydrique. En chauffant doucement sur bain-marie il y avait au contraire une réaction assez vive. A côté de l'acide chlorhydrique il s'est formé un autre gaz, insoluble dans l'eau. On l'a fait passer par la lessive de soude après quoi on l'a introduit dans une burette à gaz. Celle-ci était mise dans l'eau bromée pendant plusieurs heures. Seulement, le volume n'a pas diminué. Ce gaz est inflammable et brûle avec une flamme faiblement luisante. Il s'agit donc d'un hydrocarbure saturé. On a en déterminé la densité qui a été trouvée de 1,90, toutes les corrections faites. Le poids moléculaire du gaz est par conséquent $M = 28,9 \times 1,90 = 55,6$. C'est donc l'isobutane, $CH(CH^3)^3$, dont le poids moléculaire est 58.

Déjà Friedel-Crafts (1) ont signalé la formation des hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2} par l'action du chlorure d'aluminium sur les chlorures d'alcoyles, notamment sur le chlorure d'isoamyle. En ce qui concerne l'isobutane, sa formation par l'action du chlorure d'aluminium sur l'iodure d'isobutyle est directement démontrée par M. Kœhnlein (2).

Revenons à notre expérience en marche. Elle est achevée en chauffant doucement sur bain-marie jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. On verse alors dans l'eau et procède de la manière usuelle. Par distillation fractionnée sous pression réduite on obtient enfin 40 gr. d'un liquide incolore passant à 138° sous 9 mm.

Analyse. — Matière, 0gr,1282; H^2O, 0gr,1230; CO^2, 0gr,4204. — Trouvé : H 0/0, 10,74; C 0/0, 89,41. — Calculé pour $C^{14}H^{20}$: H 0/0, 10,60; C 0/0, 89,40.

Poids moléculaire. — Matière, 0gr,5100; benzène, 21gr,8 ; $\Delta T = 0°,64$; $K = 51$; d'où $M = 186,4$. — Calculé pour $C^{14}H^{20}$: $M = 188$.

C'est donc le β-butyltétrahydronaphtalène tertiaire. Son point d'ébullition sous pression ordinaire est 265,5-266°,5; sa densité $d_4^{15} = 0,9463$; son indice de réfraction $n_D^{15} = 1,5348$; d'où la réfraction moléculaire $R_m = 61,88$. Calculé pour $C^{14}H^{20}$: $R_m = 61,1$.

(1) *Ann. chim. phys.*, 1884, t. **1**, p. 4.
(2) *D. ch. G.*, t. **16**, p. 562.

β-Amyltétrahydronaphtalène tertiaire, $\beta.C^{10}H^{11}\text{-}C{<}^{(CH^3)^2}_{C^2H^5}$. — La préparation de cet homologue se fait très facilement et avec bon rendement. On fait réagir 10 gr. de chlorure d'aluminium sur 100 gr. de chlorure d'amyle tertiaire et 500 gr. de tétrahydronaphtalène. Le mélange s'échauffe légèrement et il y a un dégagement d'acide chlorhydrique abondant.

On laisse à la température ordinaire pendant plusieurs jours en agitant de temps en temps. Lorsque la réaction paraît finie on ajoute encore 5 gr. de chlorure d'aluminium, ce qui n'a aucun effet visible. On verse donc dans l'eau et termine comme d'habitude. Par distillation sous la pression de 13 mm. on obtient une fraction de 60 gr. passant dans les environs de 149°. Redistillé sous 12 mm. cette fraction se laisse diviser en une partie de 15 gr., passant à 147-148°,2 et une autre de 40 gr. passant à 149,2-150°. Il est possible, que cette première fraction soit constituée par l'α-amyltétrahydronaphtalène tertiaire, vu que la réaction s'est effectuée à basse température cette fois et que la quantité relativement grande de matière a permis un fractionnement plus minutieux. Mais nous ne saurons pas insister sur ce point.

Analyse (fraction de 40 gr.). — I. Matière, 0gr,1074; H^2O, 0gr,1024; CO^2, 0gr,3502. II. Matière, 0gr,1104; H^2O, 0gr,1120; CO^2, 0gr,3630. — Trouvé : I. H 0/0, 10,94; C 0/0, 88,70. II. H 0/0, 11,23; C 0/0, 88,85. — Calculé pour $C^{15}H^{22}$: H 0/0, 10,90; C 0/0, 89,10.

Poids moléculaire. — Matière, 0gr,1800; benzène, 21gr,8; K = 51; ΔT = 0°,210; d'où M = 200,4. — Calculé pour $C^{15}H^{22}$: M = 202.

Ce β-amyltétrahydronaphtalène tertiaire, liquide un peu épais, a la densité d^{17}_{4} = 0,9478; l'indice de réfraction n^{17}_{D} = 1,5332; d'où la réfraction moléculaire R_m = 66,2. Calculé pour $C^{15}H^{22}$: R_m = 65,6.

Sous pression ordinaire cet hydrocarbure bout vers 280° en se décomposant partiellement.

Aucun des hydrocarbures décrits ci-dessus n'est amené à cristalliser à des températures descendant jusqu'à 20° au-dessous de zéro. En ce qui concerne leurs constantes physiques, celles-ci reflètent bien les propriétés auxquelles il fallait s'attendre. En ce qui concerne la réfraction moléculaire en particulier, elle a en moyenne une valeur de 0,5 au-dessus de celle calculée. Cette exaltation, en soi pas très importante, doit être ramenée à l'effet des trois doubles liaisons conjuguées du noyau benzénique, effet généralement latent, mais rendu actif par le voisinage du noyau hydrocyclique et l'entrée du radical alcoyle.

L'action du chlorure d'aluminium sur le décahydronaphtalène. — « Par l'action du chlorure d'aluminium sur les carbures saturés il se forme une réaction complexe qui donne naissance à des homologues inférieurs et supérieurs du carbure d'où on est parti. » Cette communication sommaire de Friedel (1) vise évidemment des expériences sur des hydrocarbures aliphatiques, expériences que la mort a empêché notre regretté maître de poursuivre. Son énoncé

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 19, p. 370.

semble juste aussi en ce qui concerne les hydrocarbures cycliques saturés.

Le chlorure d'aluminium ne se dissout pas dans le décahydronaphtalène comme il le fait dans le tétrahydronaphtalène, ce qui du reste était à prévoir. Chauffé sur bain-marie bouillant le chlorure ne réagit pas encore sur l'hydrocarbure, il fond seulement en formant une couche distincte, couleur de soufre fondu, sur le fond du ballon. Il n'est pas de même si on chauffe jusqu'à l'ébullition du décahydronaphtalène, soit à 189-191°. Alors il y a une réaction visible, tout le liquide se colorant en brun; mais il n'y a qu'un faible dégagement d'acide chlorhydrique. On fait bouillir 700 gr. de décahydronaphtalène avec 35 gr. de chlorure d'aluminium pendant 20 heures consécutives. Après refroidissement le chlorure d'aluminium se dépose comme une résine et le liquide devient presque incolore, présentant une faible fluorescence verdâtre. On filtre et verse dans l'eau. Il se sépare une petite quantité d'hydroxyde d'aluminium. On lave à l'eau alcalinisée, sépare, sèche sur le chlorure de calcium et distille à l'aide d'un tube Vigreux. Après une très longue série de distillations nous avons séparé 24 fractions. Au-dessous de 100° il n'y avait qu'une dizaine de grammes, possédant l'odeur de l'éther de pétrole. Au-dessus de 195° il n'a distillé que relativement peu, de sorte que nous avons renoncé à chercher de diviser cette fraction davantage.

Voici à peu près les quantités des fractions les plus importantes :

157°-161°,5	40gr	182°-183°	40gr
162°,5-164°	25	183°-184°	35
164°-166°	45	184°-185°	78
167°-168°	45	185°-186°	45
168°-172°	47	186°-194°	90
172°-176°,5	50	195°-248°	40
176°,5-179°,5	40	$>$ 250°	10

Il n'y avait donc que 90 gr. de décahydronaphtalène inaltéré (fraction 186-194°).

Nous avons fait l'analyse de six différentes fractions, prises au-dessous de 185°. Le résultat est que tous ces hydrocarbures possèdent la formule $C^{10}H^{18}$.

Ce sont donc des isomères, ou plutôt un mélange d'isomères, du décahydronaphtalène.

Il est vrai que nous avons exécuté une trentaine de fractionnements de la série entière; seulement, les points d'ébullition de ces hydrocarbures sont tellement rapprochés qu'il ne fallait pas s'attendre à réussir de les séparer par distillation fractionnée. Peut-être y arrivera-t-on en partant de quantités encore plus grandes.

Tous ces hydrocarbures sont des liquides très limpides, d'odeur terpénique, rappelant plus ou moins celle du citron, assez différente de l'odeur du décahydronaphtalène. Ce sont des hydrocarbures saturés. Ainsi ils n'additionnent pas le brome et à la température ordinaire, ils ne sont que lentement attaqués par les réac-

tifs oxydants. Sur bain-marie, portée à l'ébullition, l'oxydation s'effectue plus vite, surtout par l'acide nitrique fumant. Ils se dissolvent dans l'alcool ou l'acide acétique mais en demandent un grand excès.

En ce qui concerne la formation de ces hydrocarbures nous supposons que, sous l'effet du chlorure d'aluminium, l'un, ou bien les deux cycles hexagones, obéissant à la règle sur la tension des lignes de valences, se changent en cycles pentagones plus stables:

$$C^{10}H^{18} \rightarrow C^{9}H^{15}CH^{3} \rightarrow C^{8}H^{12}(CH^{3})^{2}$$

Au premier changement, le groupe méthyle peut prendre 5 positions différentes, au deuxième, les deux groupes méthyle peuvent se ranger dans 12 positions différentes, sans compter les positions trans- et cis- possibles.

Il est probable que dans cet embarras de choix les radicaux se placent dans quelques positions préférées, de nombre restreint. Mais il y aura toujours beaucoup d'isomères, dont les propriétés ne seront pas assez différentes pour en faciliter la séparation.

La conception que nous venons d'exposer nous semble bien s'accorder aux vues de M. Aschan (1) sur un cas pareil. Or, selon ce savant, le prétendu décahydronaphtalène de Wreden, obtenu par l'action de l'acide iodohydrique sur le naphtalène et bouillant de 173 à 180°, serait constitué par un mélange de différents hydrocarbures contenant au moins un cycle pentagone.

(Laboratoire de chimie de l'Université de Christiania.)

N° 75. — Sur une nouvelle réaction des goudrons de basse température; par Ferdinand SCHULZ et Jean PRUNET.

(11.4.1924.)

Au cours de recherches faites sur les goudrons, nous avons observé qu'une solution aqueuse d'oxalate ferrique agitée avec des huiles de goudron de lignite, se colore en bleu foncé. Pour mieux séparer les deux couches, on se sert d'une solution d'oxalate de potassium bien concentrée (25 gr. de $C^2O^4K^2.H^2O$ pour 100 cc. de solution; densité 1,15) et fraîchement additionnée de quelques gouttes de chlorure ferrique (1).

Il suffit d'agiter dans une éprouvette, pendant 1 minute, 1-2 cc. d'huile de goudron avec 5 cc. environ de notre réactif pour voir, après avoir abandonné ce mélange au repos, ou mieux, après l'avoir centrifugé, le liquide se séparer en deux couches, et la couche inférieure prendre une coloration indigo.

Nous avons soumis à ce traitement différentes huiles de goudron de lignite : huile de commerce (0,955), huile industrielle distillée dans un vide élevé (1,015), huile lourde paraffineuse (1,007), huile légère distillée au laboratoire (0,975); dans chaque cas on a obtenu

(1) *Chemie der alicyklischen Verbindungen*, p. 1043.

de façon très nette la même réaction colorée. Nous avons également essayé avec notre réactif cinq goudrons de lignite, dont un a été obtenu au laboratoire par distillation d'une houille brune de Bohême, les autres provenaient de différents gazogènes industriels; la réaction s'est produite très nettement chaque fois.

Pour les goudrons de lignite solides à la température ordinaire, on doit, pour les soumettre à cet essai, dissoudre une partie de goudron dans deux parties de benzène et faire la réaction à froid ou chauffer le mélange dans une éprouvette; après agitation on centrifuge. Il suffit de 1 ou 2 cc. de goudron pour que la réaction ait lieu de façon très sensible.

D'autre part, nous avons distillé 200 gr. d'un goudron de lignite dans un petit alambic de fer, et divisé le distillat en 6 fractions de 20 cc. chacune. Après addition de notre réactif, la coloration bleue apparut dans toutes les portions.

Fait intéressant, ni les goudrons aromatiques des cokeries ou des usines à gaz, ni les distillats, ni les huiles qui en dérivent ne donnent cette réaction.

Nous avons soumis à cette expérience un goudron de cokerie, une huile légère, une huile moyenne, une huile lourde, une huile anthracénique, mais sans résultat; le réactif demeurait toujours incolore.

Cette réaction donne donc très facilement la possibilité de différencier une huile de goudron de cokerie ou d'une usine à gaz d'une huile de goudron de lignite ou d'un mélange.

Cette question est particulièrement intéressante pour la technique de la conservation des bois où on fait usage de l'une et de l'autre de ces huiles, alors que les cahiers de charges spécifient généralement qu'on doit employer les huiles de cokeries. Ainsi nous avons pris un fragment de poteau télégraphique qui avait été imprégné, à l'usine, d'huile de goudron de lignite, nous en avons séparé 125 gr., nous les avons réduit à l'état de sciure et extrait par l'éther au Soxhlet. Après avoir chassé l'éther de la solution par vaporisation au bain-marie, l'huile résiduelle nous a donné la réaction colorée caractéristique.

Cherchant à expliquer la différence dans l'allure des deux sortes d'huiles, nous nous sommes trouvés en présence de deux solutions. Ou cette réaction colorée est le fait de constituants chimiques du lignite différents de ceux de la houille ou bien elle est le fait du traitement des charbons à basse température, les produits donnant la réaction colorée étant détruits par l'action d'une température élevée.

Pour résoudre cette question, nous avons distillé différentes sortes de houille dans un alambic de verre et nous avons essayé le goudron, privé d'eau, avec notre réactif. Une houille sèche à longue flamme de Kladno, et un charbon à gaz de Plzen, ont donné un goudron accusant une réaction très vive; une houille à coke

(1) On peut, au lieu de sel ferrique, faire usage d'une solution de molybdate d'ammoniaque, mais les réactions colorées qu'on obtient sont moins marquées.

d'Ostrava donnait une faible réaction, le goudron de la houille à coke de Rosice ne réagissait pas. Vu que les deux derniers charbons ne dégagent leur goudron qu'à une haute température, nous admettons que la réaction est due uniquement aux goudrons de basse température.

La solution colorée qu'on obtient en traitant les huiles de goudron par l'oxalate ferrique est un indicateur sensible; titrée par l'acide sulfurique déci-normal, elle vire au jaune-citron, par titrage alcalin inverse, elle reprend sa couleur bleue qui, par excès de lessive alcaline, passe successivement au pourpre, puis au rouge vif.

Parmi les autres sels essayés (le formiate, l'acétate, le tartrate, le succinate, etc.), c'est le citrate ferrique qui donne une réaction s'approchant le plus de celle de l'oxalate.

Quelle est donc la cause de la réaction colorée du goudron de basse température et des huiles de ce goudron? Nous avons établi qu'une huile soumise à un lavage alcalin ne donne pas cette réaction, ce qui fait voir que ce sont les phénols qui provoquent cette réaction. Les essais que nous avons faits avec des substances pures ont démontré que la pyrocatéchine, le pyrogallol, l'oxyhydroquinone, l'α-dioxynaphtalène, l'acide gallique, donnent une teinte bleu foncé avec une solution d'oxalate ferrique, tandis que le phénol ordinaire, les crésols, les xylénols, le gaïacol, la résorcine, l'hydroquinone, la phloroglucine ne réagissent pas; additionné de ces phénols, notre réactif ne subit aucun changement de couleur. Il en ressort que ce sont seulement les substances contenant deux oxhydryles phénoliques en position ortho qui produisent la coloration, tandis que les autres phénols sont sans action. A la différence de l'oxalate, le chlorure ou le sulfate ferrique provoquent, comme on sait, avec la plupart des phénols comme teinte des réactions colorées différentes.

Vu qu'on a déjà constaté la présence de la pyrocatéchine dans les goudrons de basse température (1) et qu'on a décrit des combinaisons de l'acide pyrocatéchinoferrique, donnant en milieu alcalin une couleur rouge vif (2), nous avons cherché à isoler la pyrocatéchine des produits qui se forment dans la réaction colorée.

Dans ce but, nous avons pris $1^{kg},5$ d'une huile distillée dans l'industrie du goudron de lignite à l'aide d'un vide élevé, et nous l'avons traité par une solution de 150 gr. d'alun ferrico-ammoniacal et 150 gr. d'oxalate de potassium dans 1 l. 5 d'eau. La solution aqueuse a été épuisée par des lavages répétés à l'éther jusqu'à obtention d'éther incolore, puis évaporée à demi au bain-marie et acidifiée par 80 gr. d'acide sulfurique concentré, additionné de 100 gr. d'eau. Après acidification, on a agité la solution aqueuse plusieurs fois avec de l'éther, puis chassé l'éther au bain-marie. Le résidu, abandonné sous la cloche desséchante, s'est pris en une masse de cristaux bruns ($7^{gr},8$) souillés d'une petite quantité d'huile brune.

Après avoir recristallisé la substance, d'abord dans le benzène,

(1) Börnstein, *B. B.*, 1902, t. **35**, p. 4324.
(2) Weinland et Binder, *B. B.*, 1912, t. **45**, p. 1113.

puis dans la benzine de pétrole, nous avons obtenu 3gr,5 de cristaux blancs fondant à 103° C. et donnant les réactions caractéristiques de la pyrocatéchine avec l'oxalate ferrique, le chlorure ferrique et le molybdate d'ammonium.

D'après ces essais, c'est donc *la pyrocatéchine* qui constitue une grande partie de la substance, donnant, dans les huiles de goudron de basse température, notre réaction colorée.

(École polytechnique tchèque de Prague.)

N° 76. — La séparation micro-analytique du fer et de l'acide phosphorique; par G. FONTES et L. THIVOLLE.

(1.4.1924.)

Dans un article récent (1), nous avons décrit une méthode permettant le dosage de quantités de fer inférieures au milligramme dans des solutions ne renfermant pas plus de 10 mgr. de PO^4H^3 pour 1 mgr. de fer. Cette méthode comporte essentiellement la précipitation de l'ion ferrique par l'α-nitroso-β-naphtol, l'incinération de ce précipité qui donne Fe^2O^3 pur; la réduction de cet oxyde et le dosage du fer ainsi obtenu par molybdo-manganimétrie. Par sa simplicité, sa rapidité et sa précision, cette technique offre de tels avantages sur les méthodes antérieures que nous avons essayé de l'étendre au dosage du fer en milieu plus complexe et notamment en milieu renfermant des quantités considérables d'acide phosphorique.

La méthode que nous allons décrire permet pratiquement le dosage du fer en présence de tous les corps, à l'exception du cuivre, du nickel et du cobalt, et notamment en présence de quantités d'acide phosphorique 1.000 à 5.000 fois supérieures aux quantités de fer mises en œuvre. Les chlorures eux-mêmes n'exercent aucune influence sur la précision du dosage.

Description de la méthode. — La substance dans laquelle on désire réaliser le dosage du fer est préalablement dissoute dans un milieu acide approprié (l'acide nitrique par exemple) et la solution est amenée à un volume déterminé (2).

On prélève une partie aliquote de cette solution, telle que la quantité de fer soit comprise entre 0mgr,1 et 1mgr,5. On introduit le liquide ainsi mesuré dans une ampoule à pointe capillaire de 30 à 150 cc. On ajoute 5 à 10 gouttes d'une solution alcoolique à 0,5 0/0 de diméthylaminoazobenzol, on neutralise par l'ammoniaque (teinte jaune de l'indicateur) et on acidifie par NO^3H à 10 0/0 (teinte rouge groseille) en ménageant un léger excès d'acide de l'ordre de 1 ou

(1) G. Fontès et L. Thivolle, *Bull. Soc. chim.*, 1923. Micro-dosage molybdo-manganimétrique du fer, t. **33**, p. 844-849.

(2) S'il s'agit d'un tissu ou d'un liquide biologique, on trouvera dans un autre travail (La molybdo-manganimétrie et ses applications. Micro-dosage du fer dans les tissus, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1923, t. **5**, p. 325-340) les indications nécessaires au dosage.

2 gouttes. On réalise ainsi une acidité optimnm (environ $P_H = 5$) pour la suite des opérations.

La liqueur acide ainsi obtenue est ensuite traitée par 100 à 200 mgr. d'hydrosulfite de soude qui doit être pur et exempt de zinc métallique. Si l'hydrosulfite employé contenait du zinc, il faudrait dissoudre extemporanément la quantité indiquée ci-dessus dans de l'eau distillée et faire tomber la solution dans l'ampoule après filtration. Ou obtient par ce traitement une réduction des sels ferriques à l'état de sels ferreux, réduction dont témoigne la décoloration de l'indicateur.

On ajoute alors 1 cc. environ d'une solution d'α-nitroso-β-naphtol à 6 0/00 dans l'acide acétique glacial. Il se produit une coloration verte intense, encore visible avec des quantités de fer de l'ordre du millième de mgr. et qui est due à la formation du complexe ferro-nitroso-β-naphtol étudié par Ilinsky et Knorre (3) et de formule : $(C^{10}H^{6}ONO)^{3}Fe$.

On mélange sans agiter et on laisse reposer l'ampoule quelques minutes. On ajoute alors environ 0cc,5 de la solution de nitroso-naphtol et on laisse encore reposer l'ampoule quelques minutes.

Ces traitements sont en général suffisants pour avoir un précipité très volumineux enrobé dans un excès de nitroso-β-naphtol cristallisé et nageant dans un liquide jaune franc et parfaitement limpide. Si ce résultat n'était pas obtenu par la deuxième adjonction de nitroso, une troisième et au besoin une quatrième l'amènerait. Ce traitement est indispensable pour que le complexe ferro-nitroso-β-naphtol, colloïdal par nature, puisse être ensuite filtré sans perte.

On recueille quantitativement ce précipité sur un petit Büchner recouvert d'une rondelle de papier filtre sans cendres de 4 cm. de diamètre, en s'aidant d'une aspiration modérée de la trompe. La pointe capillaire de l'ampoule rend très facile la répartition homogène du précipité sur le filtre. On rince l'ampoule à l'eau distillée qu'on fait aussi passer le filtre. On introduit ensuite dans l'ampoule 5 cc. environ d'une solution d'acide acétique à 30 0/0 et on fait passer cette solution par petites fractions sur le précipité, en interrompant quelques instants l'aspiration de la trompe. L'excès de nitroso est ainsi dissous et le complexe ferreux est débarrassé du peu d'acide phosphorique ou chlorhydrique adsorbé dans la précipitation (ces acides sont nuisibles soit au moment de l'incinération, soit au moment de la réduction). On termine par un lavage à l'eau distillée.

Le fer est ainsi obtenu quantitativement à l'état de complexe ferro-nitrosonaphtol qui s'oxyde à l'air et devient noir : ferri-nitroso-β-naphtol. La suite des opérations (incinération, réduction et dosage par molybdo-manganimétrie) s'effectue comme dans le cas du fer en solution pure. (Voir notre premier mémoire.)

Toutefois nous conseillons, pour éviter de façon certaine la réoxydation du fer à l'air de pousser la réduction un peu plus loin

(1) Ilinski et G. v. Knorre, Ueber eine neue Methode zur Trennung von Eisen und Aluminium. *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 2728-2733.

que nous ne l'avions indiqué. Au lieu de cesser le chauffage du tube à hydrogène au moment où le fer commence à se rétracter il est préférable d'attendre que cette rétraction soit terminée. On a ainsi un fer un peu plus aggloméré mais se dissolvant très bien, sans dégagement d'hydrogène, dans le réactif suivant :

Prendre :

Molybdate d'ammoniaque	40 gr.
Lessive de soude ($d = 1,36$)....	60 cc.
(ou soude en bâtons)	10 gr.

Ajouter environ 100 cc. d'eau : porter et laisser à l'ébullition jusqu'à disparition complète de l'ammoniaque. Refroidir. Ajouter environ 200 cc. d'eau, puis 250 cc. d'acide phosphorique ($d = 1,38$) et 1 gr. de CO^3Cu (ou de SO^4Cu). Faire bouillir soigneusement environ 15 minutes. Refroidir. Compléter à 1.000 cc. avec de l'eau distillée.

On peut aussi utiliser directement l'acide molybdique. Dans ce cas, prendre :

Acide molybdique....................	10 gr.
Ajouter environ eau distillée....... ...	500 cc. Agiter

Introduire par petites portions, en agitant sans cesse, 250 cc. d'acide phosphorique ($d = 1,38$). Laisser digérer à la température du laboratoire au moins 12 h. Filtrer. Ajouter 1 gr. de CO^3Cu (ou de SO^4Cu).

Faire bouillir environ 15 min. Porter à 1.000 cc. avec de l'eau distillée.

Discussion de la méthode. — Jusqu'à présent la seule méthode correcte pour le dosage du fer en présence de PO^4H^3 utilise la précipitation du fer à l'état de sulfure. Mais cette précipitation est loin d'être quantitative quand on s'adresse à moins de 1 mgr. de fer. Même l'adsorption du précipité colloïdal de sulfure par d'autres colloïdes, comme le sulfure de cadmium (1) laisse subsister une erreur relative de — 10 à — 15 0/0. Mais cette méthode nous a conduit à admettre et à vérifier que le sulfure n'était précipitant que parce qu'il était d'abord réducteur et que l'affinité de l'ion PO^4 était moins grande pour l'ion Fe'' que pour l'ion Fe'''. D'ailleurs nous avons démontré précédemment combien grande était la stabilité des sels ferreux en milieu phosphorique.

Tous ces faits nous ont conduits à utiliser l'hydrosulfite de soude, réducteur puissant et dont le produit de destruction, le bisulfite, est encore réducteur et protège les sels ferreux formés. Son emploi nous a permis de résoudre le difficile problème que nous nous étions proposé avec la précision qu'indiquent les chiffres ci-dessous.

(1) L. Newton Kugelmass, Une micro-méthode de détermination du fer dans les solutions colloïdales. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 577-583.

Justification de la méthode. — Ces chiffres ont trait à une solution de fer de titre connu (sel de Mohr à 1gr,40 par litre dont 5 cc. = 1 mgr. Fer). A chaque prise de sel de Mohr on ajoute PO^4H^3 en quantité telle que pour une partie de fer on ait au moins 1.000 parties de PO^4H^3.

Le titre du permanganate par rapport à la solution étalon est de 14,60. Coefficient en Fer : 1 cc. MnO^4K = 0mgr,04565 Fe.

Le chiffre du fer est corrigé du fer du filtre. Tous les filtres, même les Berzélius sans cendres, contiennent du fer. Ceux que nous employons contiennent chacun 0mgr,01 de fer.

Sel de Mohr	Acide phosphorique à 40° B	Permanganate	Fer trouvé	Fer corrigé	Fer mis en œuvre	Erreur relative.
		Sel de Mohr : 1gr,40 par litre ; 5 cc. = 1 mgr. de fer.				
cc.	cc.	cc.	mgr.	mgr.	mgr.	0/0
5	2	21,45	1,025	1,015	1,00	+ 1,3
4	2	18,00	0,816	0,806	0,80	+ 0,7
3	1,5	13,20	0,605	0,595	0,60	—0,8
2	1	9,20	0,419	0,409	0,40	+2,2
		Sel de Mohr : 0gr,70 par litre ; 10 cc. = 1 mgr. de fer.				
9	2	19,30	0,915	0,905	0,90	+ 0,5
7	2	15,70	0,716	0,706	0,70	+ 1,1
5	1	11,20	0,511	0,501	0,50	+ 0,2
4	1	9,00	0,410	0,400	0,40	0
3	1,5	6,50	0,296	0,286	0,30	—4,5
2	0,50	4,65	0,211	0,201	0,20	+ 0,5
1	0,25	2,45	0,112	0,102	0,10	+ 2

(Institut de Chimie Biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg.)

N° 77. — Dosage (« combustion ») volumétrique du carbone par l'anhydride permanganique; par J. F. DURAND.

(19.3.1924.)

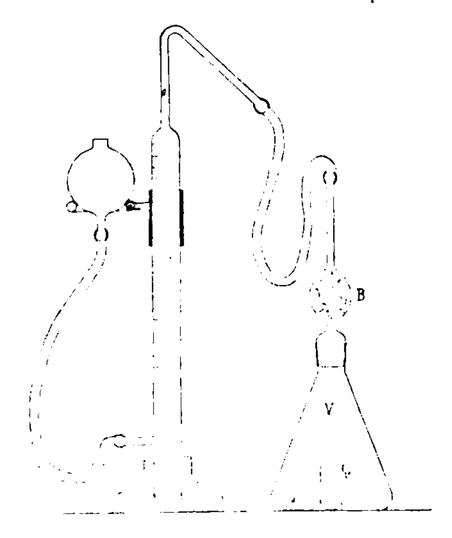
La « combustion » des composés organiques par l'oxyde cuivrique et l'oxygène libre (méthode de Dumas) est une opération longue et pénible, qui exige de grandes précautions et plusieurs pesées; elle a l'avantage, il est vrai, de fournir, en une seule opération, le dosage du carbone et de l'hydrogène.

Dans beaucoup de cas, on se contenterait d'un dosage rapide du *carbone*, tel que le permettrait la mesure du *volume* du gaz carbo-

nique dégagé dans la « combustion »; cette opération suffirait, en particulier, pour se rendre compte si un corps, obtenu dans une préparation, peut ou non être celui que l'on avait en vue. S'il y a concordance, on pourra ensuite entreprendre un dosage complet des éléments.

Pour réaliser une telle expérience, il faut disposer d'un oxydant énergique, transformant *à froid* en anhydride carbonique tout le carbone de la substance à analyser. *L'anhydride permanganique*, qui oxyde si violemment *la plupart* des matières organiques, m'a paru répondre à cette condition.

Toutefois, la violence même de l'action oxydante de cet anhy-



dride pouvant provoquer des explosions, accompagnées de projections de matière, en partie soustraite ainsi à la combustion, il est nécessaire de la modérer convenablement. On peut y arriver en dissolvant : d'une part l'anhydride permanganique, d'autre part la substance, dans l'acide sulfurique pur à 66° B., additionné de 1 à 2 0/0 de son volume d'eau (1) au moment de la réaction

Ceci suppose, bien entendu, que la substance soit soluble dans l'acide sulfurique. Il est indifférent du reste que la solution sulfurique du corps étudié soit vraie ou colloïdale, ou même qu'on ait affaire à une suspension, quand bien même on aurait une réaction chimique, pourvu que la solution soit pratiquement homogène *et renferme tout le carbone de la substance.*

L'appareil employé est un calcimètre quelconque à mesure de volume gazeux sur le mercure, tel que celui représenté dans la figure ci-dessus. Il est avantageux que le bouchon du vase conique soit en verre et surmonté d'une boule, remplie de coton de verre

(1) L'expérience a montré que, dans certains cas, la réaction nécessite pour se déclancher l'addition d'une petite quantité d'eau, qui agit sans doute par la légère élévation de température qu'elle provoque.

mouillé d'acide sulfurique, à laquelle s'adapte le tube de caoutchouc, établissant la communication avec le tube gradué.

Voici, comme exemple, la marche d'une opération dans le cas de l'*hydroquinone* :

On dissout 1 gramme de cette substance (exactement pesé) dans 100 centimètres cubes de H^2SO^4 pur et on prélève avec une pipette graduée 5 centimètres cubes de cette solution, que l'on introduit en A dans le vase V. On opère ainsi sur 0^{gr},05 d'hydroquinone, quantité qui suffit pour cette analyse et que l'on pourrait peser d'ailleurs directement si l'on ne disposait que de très peu de substance.

On prépare d'autre part une solution sulfurique de Mn^2O^7, en triturant dans un mortier bien propre 30 grammes de H^2SO^4 avec un excès de $KMnO^4$. Au bout de quelques instants, la solution verte obtenue, sur laquelle flottent des gouttes huileuses de Mn^2O^7, est versée au moyen d'un entonnoir approprié dans le vase *v* soudé sur le fond de V.

On bouche le vase V en s'arrangeant pour que le mercure soit à la division 0 dans le tube gradué. On verse alors peu à peu, en inclinant le vase, le liquide permanganique dans le liquide en A, en agitant constamment : le dégagement de CO^2 se produit et, quand le niveau du mercure ne varie plus dans le tube gradué, la réaction est terminée. Avant de lire le volume de CO^2 dégagé, on maintient pendant quelque temps le vase conique dans de l'eau à la température du laboratoire, indiquée par un thermomètre accolé au tube gradué.

Il ne reste plus qu'à ramener le volume à 0° et à la pression normale.

Dans une expérience ainsi effectuée et dont la durée, y compris l'unique pesée, n'a pas excédé 25 minutes, j'ai trouvé :

Volume de CO^2 observé (corrigé).......	61^{cc},3
Volume de CO^2 calculé.................	61^{cc},1

La concordance n'est pas toujours aussi bonne, mais, comme on le verra plus loin, elle est toujours très satisfaisante.

Ces opérations ne présentent aucune difficulté ni aucun danger, à condition de tenir compte des deux observations suivantes :

1° Dans la préparation et la manipulation de Mn^2O^7, on doit éviter le contact avec ce corps de toute matière oxydable, telle que corps gras, débris de papier, de liège, etc. ;

2° Si l'on s'apercevait, en opérant sur un corps déterminé, que la réaction est trop violente, on opérerait avec une dilution plus grande. En effet, quand la réaction est trop vive, il y a vaporisation de Mn^2O^7, qui a une tension de vapeur appréciable et attaque le tube de caoutchouc (ces influences sont négligeables si on opère convenablement). En outre, une partie de Mn^2O^7 peut se décomposer et donner de l'oxygène, qui sera compté à tort comme CO^2. Enfin une partie de la substance, si elle est volatile, peut se vaporiser et échapper à la réaction.

Le tableau suivant indique les résultats d'une série d'expériences prises au hasard, et effectuées sur des corps très différents.

La masse soumise à l'expérience a été uniformément de $0^{g},05$, dissous dans 5 cc. de H^2SO^4 :

Nom du corps	Formule	Masse moléculaire	Volume de CO^2 (en cc.)	
			Calculé	Observé (corrigé)
Trioxyméthylène	$(CH^2O)^n$	$(30)^n$	37,3	36,8
Saccharose (1)...........	$C^{12}H^{22}O^{11}$	342	39,3	39,6
Acénaphtène	$C^{12}H^{10}$	154	87,0	86,7
Hydroquinone	$C^6H^6O^2$	110	61,1	61,3
Acide benzoïque...........	$C^7H^6O^2$	122	68,9	68,2
Phénolphtaléine	$C^{20}H^{14}O^4$	318	70,4	70,8

(1) La suspension sulfurique des produits de décomposition a été agitée soigneusement avant de faire la prise d'essai.

Cette méthode de dosage du carbone est applicable, en raison de leur solubilité, vraie ou apparente, dans H^2SO^4, à la plupart des hydrocarbures et des composés ternaires renfermant C, H, O.

A l'usage, elle s'est montrée simple, rapide et suffisamment précise. Il semble permis d'espérer qu'elle rendra quelques services dans les laboratoires. Elle ne nécessite qu'une faible masse de substance et donnerait les mêmes résultats avec une masse 10 ou 100 fois moindre, soit environ 5 mgr. ou $0^{mgr},5$, dans un appareil approprié : elle se prête donc à un *microdosage du carbone*, que je décrirai prochainement. Je me propose aussi d'étendre la méthode :

1° Aux composés organiques contenant d'autres éléments que C, H et O, en solution dans H^2SO^4 ou dans le *nitrométhane*, ce dernier corps n'étant pas attaqué, comme je m'en suis assuré, par Mn^2O^7 ;

2° Aux composés carbonés, insolubles dans ces deux solvants et attaqués par l'anhydride permanganique, tels que les fontes de fer et les autres produits métallurgiques ;

3° Aux *combustibles* industriels (pétroles, houilles, etc.) ;

4° Aux gaz (HO, CH^4, C^2H^2, C^2H^4, etc.).

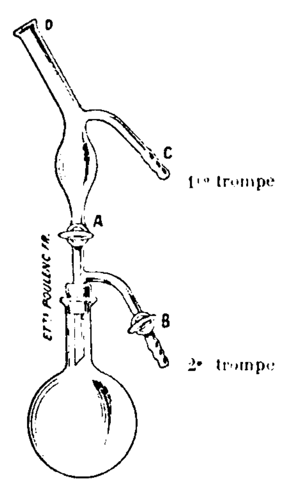
N° 78. — Appareil à fractionnement pour distillation sous pression réduite, basée sur l'emploi de deux trompes à eau ; par M. Émile ANDRÉ.

(17.4.1924.)

Description. — Le présent appareil est constitué par un petit ballon de forme ellipsoïdale dont le col, légèrement incliné D porte à sa base une tubulure C. Le fond de ce petit ballon est soudé à

un robinet A prolongé par une tubulure. Sur cette dernière se trouve soudée latéralement une nouvelle tubulure munie elle-même d'un second robinet B.

Au moyen d'un bon bouchon de liège ou de caoutchouc, on fixe à l'extrémité de la tubulure portant le robinet A un petit ballon sphérique de 60 à 125 cc. de capacité. Les tubulures B et C peuvent être mises en communication chacune avec une trompe à eau. L'ensemble de l'appareil est adapté en D à l'extrémité du réfrigérant où se condensent les vapeurs du produit distillé.



Fonctionnement. — Le robinet A étant ouvert et le robinet B fermé, on laisse marcher la distillation jusqu'au moment où l'on juge qu'il est temps de mettre à part la fraction recueillie. On ferme alors le robinet A, le liquide qui continue à distiller s'écoule dans le petit ballon ellipsoïdal. On ouvre le robinet B (l'ajutage de caoutchouc reliant B à la 2e trompe étant détaché). L'air pénètre dans le ballon sphérique qu'on sépare facilement de l'appareil pour vider son contenu dans un petit flacon préparé à l'avance pour le recevoir. On remet ensuite ce ballon en place, et la tubulure B est remise en communication avec sa trompe. On attend que l'air contenu dans le ballon soit évacué aussi complètement que possible; on ferme alors le robinet B et l'on ouvre le robinet A. La petite quantité de liquide qui a distillé pendant cette manœuvre passe dans le ballon sphérique. On laisse la distillation se poursuivre jusqu'à ce que l'on juge à propos de recueillir la 2e fraction. On recommence alors la même série d'opérations. On peut de la sorte recueillir autant de fractions que l'on veut sans interrompre la marche de la distillation.

Nota. — Lorsqu'on fait usage d'une pompe à vide, la trompe à eau suffira pour faire le vide dans le ballon sphérique après chaque prélèvement; mais il sera nécessaire, dans ce cas, d'ouvrir lentement le robinet A; la petite quantité d'air que la trompe à eau n'a pas évacuée sera progressivement entraînée dans la pompe par la tubulure C sans qu'un changement de pression sensible apparaisse dans l'appareil distillatoire.

SUR LA THÉORIE
DE LA
FONCTION CHLOROPHYLLIENNE

Conférence faite devant la Société chimique de France le 4 avril 1924

Par M. L. MAQUENNE
Membre de l'Institut.

Messieurs, permettez-moi tout d'abord de remercier notre cher Président, confrère et ami, M. Moureu, et avec lui tout le Conseil de la Société chimique, d'avoir bien voulu m'accorder la parole pour vous entretenir d'un sujet qui n'est certes pas de ceux qu'on a l'habitude de traiter ici, mais qui cependant touche d'assez près à la Chimie pure pour me donner l'espoir que vous voudrez bien lui prêter quelque attention. Ce sera en même temps pour moi l'occasion d'exposer quelques idées personnelles qui m'ont été suggérées par la lecture des derniers travaux, encore peu connus chez nous, de Willstätter et Stoll sur la chlorophylle et ses fonctions naturelles (*Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensaüre*, Berlin, 1918).

La théorie de la photosynthèse est une grosse question qui intéresse au plus haut point la Physiologie végétale, je devrais dire la Biologie tout entière parce qu'elle touche à l'origine même de la vie. La fonction chlorophyllienne est, en effet, le seul moyen que la nature ait à sa disposition pour capter l'énergie solaire et transformer l'acide carbonique en matières combustibles. Sans elle, non seulement pas de plantes vertes, mais pas de cryptogames incolores, pas d'animaux, pas de microbes même qui, comme les animaux, sont de grands destructeurs de matière organique. Le ferment nitrique, qui peut vivre dans un milieu purement minéral, semble à première vue faire exception, mais lui aussi est tributaire de la fonction chlorophyllienne, car il emprunte l'énergie qui lui est nécessaire à la combustion de l'ammoniaque qui, dans la nature, provient à peu près exclusivement de l'activité d'autres microorganismes à alimentation organique.

Il ne s'agit pas, bien entendu, de fournir de la fonction chlorophyllienne une explication complète ; cela est et sera peut-être tou-

jours impossible parce que ce grand phénomène nécessite la coopération de deux facteurs distincts, le protoplasma et la chlorophylle, dont l'un, le protoplasma, échappe absolument à nos investigations. Nous ne savons de lui qu'une chose, c'est qu'il représente l'essence même de la vie, et il faut bien reconnaître que quand nous attribuons tel ou tel phénomène physiologique à l'intervention du protoplasma, c'est uniquement pour ne pas avouer que nous en ignorons le mécanisme chimique.

Cette intervention est ici absolument nécessaire, car l'expérience montre qu'une feuille morte, c'est-à-dire dont le protoplasma a perdu toute activité, est incapable, quoi qu'en aient dit certains auteurs, et nous y reviendrons, de décomposer l'acide carbonique au soleil, quelle que soit la quantité de chlorophylle qu'elle renferme, et le rôle de ce pigment est d'une égale importance, car une feuille étiolée, tout à fait jaune, mais pourtant bien vivante, témoigne de la même incapacité.

Si cependant on nous demandait s'il n'y a pas lieu d'accorder la prépondérance à l'un ou l'autre de ces deux facteurs, je crois bien qu'il faudrait mettre en première ligne le protoplasma, parce qu'il est capable, non seulement d'activer la chlorophylle, mais aussi de la créer là où elle n'existe pas encore. La feuille étiolée dont je parlais tout à l'heure ne tarde pas à verdir quand on l'éclaire et aussitôt se met à assimiler, avec une puissance même qui étonne, car, chez cette feuille qui n'est encore que légèrement verdissante, le *nombre d'assimilation*, c'est-à-dire le poids d'acide carbonique qui est décomposé par l'unité de poids de chlorophylle, est, d'après Willstätter et Stoll, 10 à 15 fois plus élevé que chez d'autres de même espèce dont la couleur est normale. Le pigment étant le même dans les deux cas, la différence ne peut tenir qu'à ce que le protoplasma est plus actif dans le premier que dans le second : exemple frappant de cette prérogative, qui nous paraît merveilleuse parce qu'elle est inexpliquée, que possèdent les êtres vivants de faire sortir de leur propre substance des auxiliaires destinés à accroître leurs pouvoirs dans une mesure équivalente à leurs besoins et dont par la suite ils ne pourront plus se passer. Telles sont les innombrables diastases, qu'on les nomme amylase, sucrase, pepsine ou trypsine, peu importe, qui sont en jeu dans tous les organismes, végétaux ou animaux; toutes sont des rameaux issus du protoplasma et il serait bien intéressant de savoir comment et pourquoi elles s'y forment : malheureusement, dans l'état actuel de la science, nous ne pouvons encore nous en faire la moindre idée, et en discutant longuement sur un pareil sujet on risquerait fort, ce dont je serais singulièrement embarrassé, de tomber dans le domaine de la métaphysique. Rappelons-nous seulement que le rôle du protoplasma est capital dans les phénomènes qui nous occupent et que rien de ce que nous allons dire ne serait vrai, ne serait possible sans lui.

Le rôle de la chlorophylle est, au contraire, accessible à l'étude parce que la chlorophylle est une espèce chimique bien définie qui se prête à l'expérimentation ; aussi est-ce surtout d'elle que nous allons parler.

Tout le monde sait, ou à peu près, en quoi consiste la fonction chlorophyllienne; elle se manifeste an dehors par une absorption d'acide carbonique et un dégagement d'oxygène. Ces deux gaz s'échangent à volumes égaux, ce qu'on exprime d'ordinaire en disant que le coefficient chlorophyllien $\frac{O}{CO^2} = 1$, toutes corrections faites, bien entendu, relativement aux influences perturbatrices qui peuvent en modifier la valeur, notamment celle de la fonction respiratoire qui produit l'effet inverse. Ce fait déjà entrevu par Boussingault à la suite de ses expériences de 1859, 1860 et 1861 (*Agronomie*, t. **3**, p. 266) et admis à sa suite par la plupart des physiologistes a été plus tard mis en doute par certaines personnes qui, abusées par l'emploi de données numériques fausses, ont cru pouvoir dire que le quotient chlorophyllien n'est pas égal, mais notablement supérieur à l'unité. Nous avons démontré, M. Demoussy et moi, en 1918 (*C. R.*, t. **156**, p. 506 et *Nouvelles recherches sur les échanges gazeux des plantes vertes avec l'atmosphère*), qu'il lui est bien égal, comme le croyait Boussingault, et nos résultats ont été pleinement vérifiés par Willstätter et Stoll au moyen d'une méthode différente de la nôtre. L'égalité en volume des deux gaz échangés est donc certaine : premier point acquis sur lequel j'insiste parce qu'il nous montre que l'oxygène qui se dégage provient bien uniquement de l'acide carbonique décomposé et qu'aucune autre substance que l'acide carbonique n'intervient à cet égard dans l'acte de l'assimilation.

Que se passe-t-il alors à l'intérieur de la cellule chlorophyllienne? L'analyse nous apprend que dès qu'une feuille verte est exposée à la lumière elle s'enrichit en hydrates de carbone et particulièrement en hexoses et polyhexoses de la forme $(C^6H^{10}O^5)^nH^2O$ dont le terme le plus simple, pour $n = 1$, est le glucose ou ses isomères $C^6H^{12}O^6$ et les termes supérieurs, pour les hautes valeurs de n, les corps amylacés et la cellulose. C'est donc que l'acide carbonique se transforme en hydrates de carbone, mais par quel mécanisme? l'expérience ne peut plus nous renseigner à ce sujet, il faut avoir recours à l'hypothèse.

Celle que l'on admet encore aujourd'hui est déjà fort ancienne; c'est la théorie de Boussingault et de Berthelot, plus connue sous le nom d'hypothèse de Baeyer, parce que c'est cet auteur qui le premier (1870) y a fait intervenir la notion d'aldéhyde formique (1).

(1) Dès 1851, Boussingault, après avoir constaté que l'oxyde de carbone n'est pas absorbé par les feuilles au soleil, admet que l'acide carbonique ne s'y décompose qu'à moitié, en oxyde de carbone et oxygène, le reste de ce gaz étant fourni par l'eau (*Economie rurale*, p. 83). Cette conception, idée première de la théorie qui nous occupe, est aussitôt adoptée par Berthelot qui, dans une leçon professée au Collège de France, le 15 mars 1864, s'exprime en ces termes : « Par le concours de la lumière solaire et des parties vertes des végétaux l'acide carbonique et l'eau sont décomposés; ils éprouvent une réduction telle qu'il se dégage un volume d'oxygène égal à celui que renferme l'acide carbonique. C'est là un fait d'expérience. On peut le traduire en disant que, par le fait de la respiration végétale, l'eau passe à l'état d'hydro-

Elle consiste, comme on le sait, à admettre que l'acide carbonique normal CO^3H^2 se décompose en une molécule d'oxygène qui se dégage et une molécule d'aldéhyde formique ou méthaual CH^2O, qui, en se polymérisant, donne ensuite naissance à tous les hydrates de carbone polycarbonés. Dans l'hypothèse de Baeyer, donc, l'assimilation chlorophyllienne s'effectuerait en deux temps, en deux phases distinctes, successives et par conséquent douées l'une par rapport à l'autre d'une certaine indépendance, à savoir une réduction de l'acide carbonique à l'état de formaldéhyde, puis une polymérisation de la susdite aldéhyde.

L'idée directrice de cette conception est que l'acide carbonique ne renfermant qu'un seul atome de carbone ne peut donner par réduction qu'un corps monocarboné susceptible d'existence, et comme le méthanal est le seul hydrate de carbone qui réponde à cette condition, c'est lui qui doit se former dans la décomposition de l'acide carbonique, servant ainsi d'intermédiaire entre celui-ci et les hydrates de carbone condensés.

Le raisonnement est correct si l'on admet comme ci-dessus que les deux réactions sont successives ; il cesse de l'être si elles sont simultanées, à tel point que l'une soit la conséquence nécessaire et fatale de l'autre. Pour que le carbone se polymérise, eu d'autres termes pour que plusieurs atomes de carbone s'unissent au cours d'une réaction pour former une chaîne, il faut et il suffit qu'une au moins de leurs valences devienne disponible : c'est ce qui arrive, par exemple, dans l'action des métaux alcalins sur l'anhydride carbonique ou l'oxyde de carbone, donnant de l'oxalate de sodium ou de l'hexaphénol potassé :

$$O{=}C{=}O + Na \rightarrow O{=}C\text{-}ONa \rightarrow \begin{matrix} O{=}C\text{-}ONa \\ | \\ O{=}C\text{-}ONa \end{matrix}$$

$$CO + K \rightarrow \;{=}C\text{-}OK \rightarrow C_6(OK)_6$$

(KO, OK, KO, OK, OK, OK autour du noyau hexagonal)

C'est pour une raison du même ordre que les radicaux alcoo-

gène et l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone. Ces deux corps ainsi réduits réagissent l'un sur l'autre à l'état naissant et engendrent tous les composés naturels... La formation de matières organiques dans les végétaux par le fait de la réaction de l'oxyde de carbone sur l'hydrogène naissant, c'est-à-dire en vertu de l'action réciproque exercée entre les éléments carbone, hydrogène et oxygène mis en présence à équivalents égaux : CO + H = CHO (ancienne notation) représente un phénomène comparable à certains égards avec celui que nous avons réalisé dans la décomposition du formiate de baryte par la chaleur » (*Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1864).

Revenant sur la même idée, Boussingault, en 1868, dit expressément que les feuilles en décomposant l'acide carbonique et l'eau, forment des composés tels que leurs éléments se trouvent dans le même rapport que dans la cellulose, l'amidon et le sucre (*Agronomie*, t. 4, p. 301). Il ne pouvait naturellement être question à cette époque d'aldéhyde formique, qui n'a été découverte qu'un peu plus tard, en 1868, par Hofmann.

liques doublent leur molécule quand on cherche à les extraire de leurs combinaisons et on ne voit pas la nécessité de faire intervenir un intermédiaire entre l'acide carbonique et les sucres plutôt que dans la transformation de l'oxyde de carbone en un corps aromatique.

Il y a donc, pour établir une théorie rationnelle de l'assimilation chlorophyllienne, deux cas à considérer : celui où les deux réactions, réduction et polymérisation, sont successives, par conséquent distinctes, et celui où elles sont simultanées, réduites, par conséquent, à une seule. Dans le premier l'hypothèse de Baeyer est parfaitement logique, dans le second, où il n'y a plus lieu d'envisager aucun intermédiaire, l'aldéhyde formique est devenue un rouage inutile : c'est la théorie que je propose pour remplacer la première.

Examinons d'abord celle-ci, qui est encore aujourd'hui la seule admise par tous les physiologistes, de façon à bien en faire ressortir les points faibles.

S'il est vrai qu'il se forme du méthanal dans l'acte chlorophyllien, il doit bien laisser dans la plante récemment insolée quelque trace de son passage ; aussi un grand nombre d'observateurs se sont-ils dévoués à sa recherche, sans grand succès d'ailleurs, car la plupart des résultats obtenus dans cette voie ont été par la suite mis en doute, quelques-uns même formellement contredits. C'est qu'en effet la recherche est difficile : d'abord parce que l'aldéhyde formique étant un violent poison du protoplasma ne peut se trouver dans les tissus vivants qu'en proportion infinitésimale, ensuite parce qu'il n'existe pas de réactif spécifique assez sensible pour caractériser sûrement la présence du méthanal dans un mélange complexe de matières organiques dont certaines possèdent comme lui la fonction d'aldéhyde, enfin parce que c'est presque toujours le liquide provenant de la distillation des plantes avec l'eau qui a été examiné aux lieu et place des plantes elles-mêmes ; or, nul ne saurait affirmer qu'il ne se produit pas d'aldéhyde formique dans l'action de la chaleur sur les substances que renferment les cellules vivantes. Curtius et Frauzen ont signalé dans un pareil liquide, à côté du méthanal, la présence des aldéhydes acétique, butyrique, valérianique, hexylénique et nonylénique, ainsi que celle d'acides volatils et de nombreux alcools incomplets, sans démontrer que tous ces corps préexistaient dans la plante vivante.

Usher et Priestley (1906-1911) ont cru voir l'aldéhyde formique s'accumuler dans des feuilles d'*Elodea* tuées par l'eau bouillante, puis soumises à l'action de la lumière en présence d'acide carbonique ; d'après eux il y aurait eu même temps formation d'eau oxygénée, l'accumulation du méthanal résultant de la destruction par la chaleur de la diastase qu'ils supposent chargée de sa polymérisation, et ils concluent en disant que le phénomène chlorophyllien se produisant dans un organe mort est uniquement d'ordre chimique, indépendant de toute influence vitale. C'est là une opinion qui a été vivement combattue et qu'il est vraiment impossible d'admettre ; elle nous rappelle cette autre assertion, un peu plus ancienne (1901), émise d'abord par J. Friedel et, malheureusement à la suite d'une mauvaise opération, par l'italien Macchiati, d'après

laquelle des feuilles sèches, par conséquent mortes, peuvent recouvrer leur activité et dégager de l'oxygène à la lumière dans l'eau chargée d'acide carbonique (1). Cette expérience capitale n'a jamais pu être reproduite, même par J. Friedel, qui attribue cet insuccès à des influences saisonnières (2), il n'y a donc pas lieu d'en tenir compte.

D'après certains observateurs (Pollacci, 1899; Angelico et Catalano, 1913) on ne trouve d'aldéhyde formique que dans les plantes vertes qui sortent de la pleine lumière; celles qui sont restées longtemps à l'obscurité n'en renferment pas, non plus que les végétaux non chlorophylliens comme les champignons. Ce fait, s'il était exact, pourrait être sérieusement invoqué en faveur de l'hypothèse de Baeyer, mais les conclusions de Pollacci ont été démenties par Plancher et Ravenna en 1904.

Enfin Mazé n'a pu reconnaître la présence du méthanal dans le distillat de plantes vertes préparé à 60° sous pression réduite.

Tout cela est, comme on le voit, fort imprécis, et comme le fait remarquer très justement Willstätter, la présence dûment constatée universelle même, de l'aldéhyde formique dans les plantes ne suffirait pas à démontrer que ce corps dérive par réduction de l'acide carbonique, car il peut se former beaucoup plus facilement dans d'autres circonstances, par exemple à la suite de la combustion incomplète de quelque principe facilement oxydable autre que la chlorophylle ou d'une dégradation des hydrates de carbone supérieurs. Fernbach a reconnu que certains microorganismes comme le *Thyrotrix tenuis* donnent de la dioxyacétone et de l'aldéhyde formique quand on les cultive dans des solutions sucrées.

En face de ces échecs et en vue de soutenir la théorie de Baeyer on a eu recours à des considérations d'un autre ordre : on a fait remarquer d'abord que l'aldéhyde formique et ses polymères, ainsi que l'acide formique lui-même, peuvent prendre naissance par réduction électrolytique ou chimique de l'acide carbouique, par l'action de l'effluve électrique sur un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, également sous l'influence des rayons ultra-violets (Berthelot et Gaudechon, 1910) : observation des plus intéressantes parce qu'elle nous rapproche du phénomène chlorophyllien. Stoklasa et Zdobnicki (1911-1913) ont obtenu des résultats semblables avec encore les rayons ultra-violets et l'émanation du radium, de même Baly et ses collaborateurs (1921); Volmar a constaté une polymérisation de l'aldéhyde formique sous les mêmes influences (1921); disons cependant que Spœhr n'a pas réussi à voir se former ainsi de l'aldéhyde formique (1923).

(1) D'après Macchiati, « après avoir absorbé l'oxygène récolté dans l'éprouvette par de l'acide pyrogallique en solution alcaline, il reste toujours une petite quantité de gaz qui contient le matin des traces d'acide carbonique (!) et qui n'en contient pas dans la journée après une courte exposition aux rayons solaires » (*C. R.*, t. **135**, p. 1129).

(2) L'expérience que Harroy oppose à celles de Friedel et de Macchiatti n'a aucune valeur, car elle a été faite dans l'acide carbonique pur, condition dans laquelle la fonction chlorophyllienne ne s'exerce plus (*C. R.*, t. **133**, p. 890).

Il est à remarquer que les sources d'énergie employées dans les expériences précédentes sont de nature abiotique et par conséquent ne peuvent agir utilement sur la cellule vivante sous cette forme ; ce ne sont donc pas les radiations ultra-violettes qui déterminent la décomposition de l'acide carbonique dans la plante verte ; la chlorophylle aurait-elle alors pour objet de diminuer la fréquence du rayonnement incident jusqu'à le rendre inoffensif pour le protoplasma ? C'est possible et même probable, et cela rappelle une hypothèse originale de Tswett (1911), qui attribue la décomposition de l'acide carbonique aux rayons rouges émis par la chlorophylle rendue fluorescente à l'intérieur de la cellule.

On a également fait remarquer que l'acide formique et l'alcool méthylique, les deux plus proches parents du méthanal, existent chez les plantes. C'est vrai, mais pour l'alcool méthylique, que j'ai été le premier à reconnaître dans le distillat des plantes vertes (1885), il faut faire une réserve ; ce corps résulte très probablement du dédoublement de quelque principe immédiat méthylé (la chlorophylle elle-même est un éther méthylique) et rien ne prouve que la plante en contenait avant sa distillation.

On a fait valoir aussi (Curtius et Franzen) que par oxydation les organes végétaux donnent de l'acide formique ; argument qui ne peut être retenu, car l'acide formique est un produit presque constant de l'oxydation des matières organiques ; on préparait autrefois ce corps en distillant un mélange de sucre ou d'amidon avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse.

On a encore donné comme raison que l'aldéhyde formique, en solution assez étendue pour n'être pas nocive, est assimilée par les algues et même les plantes supérieures : le fait a été démontré sur la moutarde il y a 20 ans par Bouilhac et tout récemment sur le haricot par Nicolas (1922). Le même résultat a été obtenu avec quelques combinaisons dissociables de l'aldéhyde formique, comme le méthylal (Bokorny), le méthanol-sulfonate de sodium (Löw) et l'hexaméthylène-amine (Nicolas (1922-1923) : argument qui n'est pas encore démonstratif, car les plantes peuvent absorber pour s'en nourrir, et avec beaucoup plus d'avantage, un grand nombre d'autres substances organiques, principalement les sucres et les amino-acides.

Enfin on a invoqué la synthèse des sucres réducteurs effectuée par Em. Fischer en partant de l'aldéhyde formique, mais encore dans ce cas la raison n'est pas probante, car la polymérisation de l'aldéhyde formique ne se produit qu'en liqueur alcaline, alors que le suc cellulaire est toujours acide et le protoplasma plutôt neutre, condition dans laquelle il devrait se former surtout du trioxyméthylène. Et puis les mêmes synthèses se produisent avec de bien meilleurs rendements au moyen d'autres corps tels que l'aldéhyde glycolique, l'aldéhyde glycérique ou l'acroléine. C'est surtout l'acroléine qui a servi de point de départ aux travaux de Fischer, et en vérité il n'y a pas de rapport bien étroit entre cette substance et l'acide carbonique ou l'aldéhyde formique et par conséquent la photosynthèse.

En présence de toutes ces difficultés on s'est demandé, supposant toujours que la formation de ce corps est nécessaire, si l'aldéhyde

formique ne pourrait pas avoir une autre origine que la réduction directe de l'acide carbonique. Warner, Wager (1914) et Ewart (1915) la considèrent comme un produit de décomposition de la chlorophylle; Chodat et Schweitzer (1915) sont du même avis et admettent en outre une production simultanée de peroxyde d'hydrogène. Bach (1893) et Chodat (1911) pensent que l'acide carbonique se dédouble dans la cellule verte en aldéhyde formique et un corps suroxydé qui pourrait être un acide percarbonique CO^4H^2 ou de l'acide performique isomère de l'acide carbonique. Rien de tout cela n'est suffisamment prouvé et même quelques-unes de ces hypothèses sont en désaccord complet avec les dernières observations de Willstätter et Stoll.

Il est très possible que la chlorophylle se décompose et se reconstitue incessamment dans la cellule vivante insolée ; tous les physiologistes sont d'accord pour admettre qu'il se produit entre l'action destructive et l'action synthétisante de la lumière sur les pigments végétaux un équilibre qui est variable avec l'intensité et la nature de l'éclairement, mais ainsi que l'a reconnu Willstätter, lorsqu'on décompose la chlorophylle *in vitro* par un moyen et dans des conditions quelconques, à la lumière ou à l'obscurité, en présence ou non d'acide carbonique, on ne voit jamais apparaître la moindre trace d'aldéhyde formique, ni d'eau oxygénée, ni d'aucun peroxyde justiciable d'une catalase.

L'hypothèse de Baeyer ne semble donc pas reposer sur des bases bien solides, et en particulier le méthanal y apparaît comme un facteur plus embarrassant qu'utile : embarrassant dans la première phase de la réaction parce qu'il a été jusqu'à présent impossible de démontrer qu'il s'en forme dans les feuilles vertes par réduction de l'acide carbonique, embarrassant dans la seconde phase parce qu'il est difficile de comprendre sa transformation instantanée en hydrates de carbone dans un milieu qui n'est pas favorable à sa polymérisation. Würtz avait essayé vainement de condenser l'aldéhyde formique par les mêmes procédés qui lui avaient permis de découvrir l'aldol, c'est-à-dire en opérant en liqueur acide.

Il est clair que la théorie de la photosynthèse gagnerait en simplicité et en précision si l'on pouvait se passer de cet auxiliaire gênant; la chose est parfaitement possible si l'on admet que la réduction et la polymérisation sont simultanées au lieu d'être successives et c'est ce que je vais essayer de faire voir. Mais auparavant il nous faut revenir un peu en arrière et rappeler quelques-unes des propriétés de la chlorophylle.

Ainsi que Frémy l'a montré autrefois (1860), le pigment des feuilles est un mélange de plusieurs matières colorantes : une verte, c'est la chlorophylle proprement dite, et plusieurs jaunes ou rouges, que nous désignons aujourd'hui sous le nom de *carotinoïdes*. En 1873, A. Gautier réussit à isoler et à faire cristalliser en partie la matière verte (ou plutôt quelqu'un de ses produits d'altération) en la faisant d'abord absorber par le noir animal; des résultats analogues ont été obtenus, vers la même époque, par Hoppe-Seyler et par Rogalsky, puis par Monteverde (1893), cette fois par la méthode de Kraus; Schunck et Marchlewski en ont fait connaître un certain

nombre de dérivés bien définis, mais c'est seulement Willstätter et l'école de Zurich qui parvinrent à la préparer en grand à l'état pur et qui en ont décrit les principales propriétés (1906-1912).

Certains d'entre vous se souviennent certainement de la belle conférence que Willstätter nous a faite il y a dix ans sur ce sujet; je n'en retiendrai que les seuls points qui nous intéressent dans la présente discussion.

Telle qu'on l'extrait des feuilles, fraîches ou sèches, par le jeu de dissolvants neutres, alcool méthylique, acétone et éther de pétrole, la chlorophylle est un mélange de deux corps très voisins, les mêmes chez toutes les espèces végétales étudiées, la chlorophylle *a* $C^{55}H^{72}O^{5}N^{4}Mg + 1/2 H^{2}O$ et la chlorophylle *b* $C^{55}H^{72}O^{6}N^{4}Mg$ qui ne diffèrent que par un atome d'oxygène. On a pensé que peut-être le dégagement d'oxygène chlorophyllien résulte d'une transformation de la chlorophylle *b* en chlorophylle *a*, mais cela est fort peu probable, attendu que le rapport de ces deux composants dans les feuilles vivantes n'est pas modifié par l'insolation.

Les carotinoïdes sont des mélanges de *carotine* $C^{40}H^{56}$ qui, ainsi que l'a montré autrefois Arnaud, accompagne constamment la chlorophylle, avec de la *xanthophylle* $C^{40}H^{56}O$, que Willstätter a obtenue aussi à l'état cristallisé, et d'autres substances jaunes amorphes, indéterminées. Les carotinoïdes ne paraissent jouer aucun rôle actif dans la photosynthèse, non plus que les *anthocyanes*, qui sont des dérivés du noyau flavone, par conséquent de nature aromatique; nous ne les signalons ici que pour mémoire. Peut-être servent-ils à absorber au passage les rayons de courte longueur d'onde qui seraient nuisibles à la chlorophylle et au protoplasma.

La chlorophylle se prête à une foule de transformations régulières et donne ainsi naissance à d'autres produits cristallisés, signalés d'abord par Schunck et Marchlewski (1895), puis étudiés avec le plus grand soin par Willstätter et ses collaborateurs.

Les alcalis en séparent de l'alcool méthylique et un alcool complexe, le *phytol* $C^{20}H^{39}(OH)$, ce qui montre qu'elle possède la fonction d'éther-sel; on obtient ainsi l'*isochlorophylline* $C^{32}H^{30}ON^{4}Mg(CO^{2}H)^{2}$ (variété *a*), ce qui autorise à représenter la chlorophylle par la formule $C^{32}H^{30}ON^{4}Mg(CO^{2}CH^{3})(CO^{2}C^{20}H^{39})$.

Un enzyme particulier, la *chlorophyllase*, qui se trouve à côté d'elle dans les plantes vertes, peut aussi lui enlever son phytol, ce qui donne, lorsqu'on opère en solution méthylique, les *chlorophyllides* $C^{32}H^{30}ON^{4}Mg(CO^{2}CH^{3})(CO^{2}H)$ et $C^{32}H^{30}ON^{4}Mg(CO^{2}CH^{3})^{2}$.

Les acides lui enlèvent son magnésium et donnent la *phæophytine* (ancienne *chlorophyllane* dépouillée de ses cendres) $C^{32}H^{32}ON^{4}(CO^{2}CH^{3})(CO^{2}C^{20}H^{39})$ qui se saponifie si on prolonge l'attaque ou si on la traite par un alcali; on obtient alors la *phytochlorine*, composé relativement simple de formule $C^{32}H^{32}ON^{4}(CO^{2}H)^{2}$.

On peut rendre à la phæophytine son magnésium en lui appliquant la réaction de Grignard et même remplacer ce métal par d'autres comme le zinc, le fer ou le cuivre. Le cuivre donne avec la chlorophylle une combinaison assez stable pour résister à l'action de l'eau bouillante, propriété qui est mise à profit dans la fabrication des conserves de légumes verts.

Une décomposition plus avancée conduit à beaucoup d'autres corps qui n'ont pas à intervenir ici; je signalerai seulement la *chlorophylline* $C^{31}H^{31}N^4Mg(CO^2H)^3$ qui résulte d'une attaque plus profonde des corps précédents par les alcalis et conduit, par perte de $3CO^2$, à l'*æthiophylline* $C^{31}H^{34}N^4Mg$, puis, par enlèvement du métal, à l'*æthioporphyrine* $C^{31}H^{36}N^4$. L'existence de l'æthiophylline est fort intéressante, parce qu'elle nous montre que dans la chlorophylle le magnésium est directement lié à l'azote et non à l'oxygène, comme on aurait pu le croire.

La chlorophylle ne contient donc ni phosphore ni matières grasses, ce qui l'écarte des lécithines parmi lesquelles on la rangeait autrefois (Hoppe-Seyler); mais, ainsi que A. Gautier l'avait déjà reconnu, elle renferme du magnésium et à ce propos il est bon de remarquer que d'autres principes vitaux sont comme elle des complexes organo-métalliques; l'hémoglobine contient du fer, l'hémocyanine du sang des céphalopodes contient du cuivre, le venin des serpents du zinc. Il y a là, semble-t-il, une forte présomption en faveur de cette idée que les métaux sont nécessaires au métabolisme intracellulaire; l'avenir seul pourra nous dire si elle est fondée et, dans l'affirmative, nous en donner l'explication.

On a cru voir une analogie entre la chlorophylle et l'hémoglobine dans ce fait que, par réduction au moyen de l'acide iodhydrique, ces deux pigments donnent le même *hémopyrrol* $C^4NH^2(CH^3)^2(C^2H^5)$, accompagné, dans le cas de la chlorophylle, de son homologue supérieur, le *phyllopyrrol* $C^4NH(CH^3)^3(C^2H^5)$, aussi parce que la formule brute de l'isochlorophylline $C^{34}H^{32}O^5N^4Mg$ est très voisine de celle de l'hématine $C^{34}H^{32}O^4N^4Fe$; ce ne sont là sans doute que des coïncidences sur lesquelles il est inutile d'insister. Le noyau pyrrol est d'ailleurs trop commun pour qu'il puisse être considéré comme caractéristique de ces molécules complexes.

Revenons maintenant à notre sujet principal, qui est la théorie de la fonction chlorophyllienne, et cherchons d'abord à définir le rôle que joue la chlorophylle dans la végétation.

Celui qui apparaît le plus clairement consiste à absorber l'énergie lumineuse en proportion suffisante pour permettre à la réaction essentiellement endothermique, dont elle va être le siège, de s'accomplir. Cette quantité est considérable, théoriquement égale à la différence qui existe entre la chaleur de combustion des hydrates de carbone et celle de leurs éléments. Si les feuilles étaient incolores et transparentes pour les radiations de toutes longueurs d'onde, il est évident que, ne retenant rien de la lumière qui les frappe, elles seraient incapables de fournir aucun travail. Il faut nécessairement qu'elles soient colorées; pourquoi les plantes supérieures sont-elles vertes? Nous n'en savons rien, mais ce qui est certain, c'est que cette couleur est assez bien appropriée aux besoins de la végétation. La principale bande d'absorption de la chlorophylle, qui est située dans le rouge, au voisinage de la raie C, est en effet proche de la partie du spectre qui, d'après Langley, renferme le plus d'énergie, condition avantageuse et dont la plante profite de son mieux, car le coefficieut d'u-

tilisation de l'énergie absorbée par la chlorophylle peut dans cette région, si l'on en croit les données fournies par Brown et Escombe et par Weigert (1911), atteindre et même dépasser 90 0/0 chez les feuilles d'*Acer negundo.* Mais la majeure partie du rayonnement solaire est réfléchie, transmise ou employée à d'autres usages, en sorte que ce nombre se réduit à quelques centièmes seulement si on le rapporte à l'énergie incidente totale (Purjewicz, 1913); la plante n'est donc, au point de vue du rendement, qu'une machine thermique assez imparfaite, mais elle rachète largement ce défaut par la continuité et la gratuité de son travail.

Pfeller et d'autres ont considéré la chlorophylle comme un simple sensibilisateur (catalyseur?); la décomposition de l'acide carbonique serait alors uniquement l'œuvre du stroma incolore. Mais si l'on remarque qu'aucune autre matière colorante végétale, carotinoïde ou anthocyanique, n'est capable de produire les mêmes effets (1), il faut bien reconnaître que l'activité de ce pigment tient à sa nature intime, à sa constitution moléculaire, en même temps qu'à son pouvoir absorbant pour l'énergie lumineuse, en d'autres termes que la chlorophylle joue dans la photosynthèse un rôle chimique autant que physique. C'est pourquoi différents auteurs, comme Euler (1909), Abderhalden (1914) et en dernier lieu Willstätter et Stoll, attribuent la décomposition de l'acide carbonique au dédoublement d'une combinaison préalable de ces deux corps, auxquels on peut adjoindre, sans inconvénient, une partie quelconque du protoplasma : opinion qui, malgré les critiques dont elle a été récemment l'objet de la part de Wurmser (1921-1922), me semble la plus logique et la plus naturelle de toutes, quelle que soit d'ailleurs la théorie que l'on adopte.

On en a proposé plusieurs; je ne ferai que rappeler ici celle de Crato (1892) qui, s'appuyant sur la tendance qu'a le carboue à se cycliser, fait de l'inosite le premier terme de l'assimilation chlorophyllienne; conception bien invraisemblable car, si elle peut rendre compte de la synthèse des principes aromatiques naturels, elle n'a vraiment rien à voir avec celle des sucres proprement dits. Du reste, il faudrait encore expliquer le mécanisme de la réduction de l'acide carbonique, ce qui apparaît aussi difficile pour l'iuosite que pour le glucose, et nous conduirait comme ci-dessus à admettre la production initiale d'aldéhyde formique. Voyons comment on la comprend dans la théorie classique de Baeyer et comment l'interprètent Willstätter et Stoll.

La chlorophylle, dans laquelle, comme nous venons de le dire, le magnésium est directement uni à l'azote, peut se représenter par la formule simple I, les valences disponibles de l'azote servant à supporter tout le reste de la molécule, y compris les éléments protoplasmiques qui y sont attachés, soit par des liens de nature

(1) Baly assure que l'acide carbonique peut être décomposé par la lumière visible en présence de certains sensibilisateurs, couleurs d'aniline, sels d'uranyle ou autres. Cette observation a été contredite par Bauer et Rebman (*Helv. chim. Acta*, 1922), qui n'ont vu se produire ainsi aucune trace de méthanal, ni d'acides formique, glycolique ou oxalique.

chimique, soit par simple adsorption, et que l'expérience a montrés nécessaires à son fonctionnement :

$$\begin{matrix} >NH \\ >N \end{matrix}\!\!>\!Mg\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OH \;\rightarrow\; \begin{matrix} >NH \\ >N \end{matrix}\!\!>\!Mg\text{-}O\text{-}CH\!\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. \;\rightarrow$$

(II) (III)

$$\begin{matrix} >N \\ >N \end{matrix}\!\!>\!Mg + CH^2O + O^2$$

(I)

Avec l'acide carbonique elle donne un composé dissociable II qui paraît être réel car, d'après Willstätter et Stoll, la chlorophylle absorbe facilement ce gaz et l'abandonne aussi facilement dans un courant d'air pur.

Sous l'action mystérieuse de la lumière, aidée du protoplasma, ce composé prend la forme oxydique III qui, étant instable, laisse dégager une molécule d'oxygène puis se dissocie, régénérant la chlorophylle primitive ou plutôt la chlorophylle carbonatée, car la réaction s'effectue en présence d'acide carbonique et c'est vraisemblablement l'affinité de ce corps pour la chlorophylle qui détermine le dédoublement du complexe magnésien. Dans tous les cas il reste un résidu CH^2O qui est l'aldéhyde formique désirée; c'est la première phase de la théorie de Baeyer, la seconde sera la polymérisation finale.

Nous avons vu précédemment quelles critiques soulève cette manière de voir et nous avons dit qu'on peut s'y soustraire en supposant que ces deux réactions s'effectuent simultanément au lieu d'être successives. Il va nous suffire pour le démontrer de mettre en ligne une propriété physique de la chlorophylle dont nous n'avons pas encore eu occasion de parler.

La chlorophylle existe sous deux états différents ; l'état moléculaire, qu'elle affecte en dissolution vraie, dans l'alcool, l'acétone, en général dans tous les extraits de plantes vertes; c'est la forme sous laquelle nous sommes habitués à la voir *in vitro;* et puis l'état colloïdal, qu'elle prend lorsqu'on traite avec précaution par l'eau une solution alcoolique ou acétonique de chlorophylle moléculaire. Sous ces deux formes elle n'a pas exactement les mêmes propriétés ; en passant à l'état colloïdal la chlorophylle devient insoluble dans l'éther, son spectre d'absorption se modifie de telle façon que les bandes noires qui le caractérisent se rapprochent du rouge extrême et, fait extrêmement important, ce nouveau spectre est identique à celui des feuilles vertes, que l'on sait depuis longtemps n'être pas le même que celui des solutions de chlorophylle. C'est, par conséquent, sous la forme colloïdale que la chlorophylle se trouve dans les plantes; c'est sur la chlorophylle colloïdale et non sur la chlorophylle moléculaire que l'acide carbonique se fixe au début de la photosynthèse, c'est dans la chlorophylle colloïdale qu'il se décompose et dégage son oxygène; c'est enfin dans la chlorophylle colloïdale que doit se former la première matière orga-

nique résultant de sa décomposition. Ajoutons que, d'après Willstätter et Stoll, la chlorophylle colloïdale est entièrement décomposable par l'acide carbonique en excès, qui lui enlève son magnésium et la transforme en phaeophytine, alors que la chlorophylle moléculaire n'est pas attaquée.

Voyons comment on peut, en s'appuyant sur cette seule considération, modifier la théorie précédente.

La chlorophylle colloïdale doit être composée, comme tous les colloïdes, d'agrégats de molécules simples, en nombre variable avec le degré d'évolution de la micelle qui les renferme, et il est bien naturel d'admettre que ces molécules sont unies les unes aux autres par des affinités lâches assimilables à des valences supplémentaires. Dans le cas de la chlorophylle, ces affinités sont tellement faibles qu'il suffit de la moindre influence pour la faire repasser à l'état moléculaire; c'est ainsi qu'en présence d'un électrolyte, de sel marin par exemple, on la voit floculer, puis redevenir soluble dans l'éther et montrer à nouveau le spectre d'absorption de ses solutions vraies.

Les valences dont il s'agit peuvent être fournies par l'azote ou par le magnésium, peu importe pour les raisonnements qui vont suivre; supposons qu'elles soient empruntées au magnésium devenu tétravalent, ce qui nous permettra de comprendre pourquoi, ses affinités se trouvant affaiblies, il se sépare alors plus facilement de l'azote, et considérons l'un de ces agrégats micellaires renfermant par exemple trois molécules de chlorophylle simple. Nous pourrons représenter la chlorophylle colloïdale par la formule I qui exprime le seul changement que nous ayons à faire subir à la théorie de Baeyer :

```
                    O
>NH     |           ||                      >NH     |        O
        |           ||                              |      /
    /Mg-O-C-OH                                  /Mg-O-CH<  |
>N/     |                                   >N/     |      \
        |                                           |        O
        |           O                               |
>NH     |           ||                      >NH     |        O
        |           ||                              |      /
    /Mg-O-C-OH               ->                 /Mg-O-CH<  |
>N/     |                                   >N/     |      \
        |                                           |        O
        |           O                               |
>NH     |           ||                      >NH     |        O
        |           ||                              |      /
    /Mg-O-C-OH                                  /Mg-O-CH<  |
>N/     |                                   >N/     |      \
                                                             O
          (II)                                       (III)

>NH     |        |                     >N\    |           |
    /Mg-O-CH                               >Mg         HO-CH
>N/     |        |                     >N/    |           |
        |        |                            |           |
>NH     |        |                     >N\    |           |
    /Mg-O-CH            ->                 >Mg    +    HO-CH
>N/     |        |                     >N/    |           |
        |        |                            |           |
>NH     |        |                     >N\    |           |
    /Mg-O-CH                               >Mg         HO-CH
>N/     |        |                     >N/    |           |
      (IV)                                   (I)          (V)
```

Si maintenant nous soumettons cette trichlorophylle à l'action de l'acide carbonique et de la lumière nous la verrons prendre successivement la forme carbonatée II et la forme oxydique III, toutes semblables à celles que nous avons admises pour la chlorophylle moléculaire, mais polymères de celles-ci. Le départ de l'oxygène ayant pour conséquence de l bérer deux valences par atome de carbone, chacun d'eux en profite pour s'unir à ses voisins et alors, c'est là le point capital de la réaction, il se forme une chaîne carbonée parallèle à celle du magnésium, qui renferme autant d'atomes de carbone que la chlorophylle colloïdale contenait d'atomes de métal. Le complexe qui en résulte prend la forme IV qui, spontanément ou plutôt sous l'influence de l'acide carbonique environnant, régénère la chlorophylle colloïdale, libre ou carbonatée, et laisse un résidu V qui n'est autre chose qu'un sucre, présentement de l'aldéhyde glycérique ou de la dioxyacétone, suivant l'orientation de ses éléments.

Si l'on représente la chlorophylle par le symbole Ch, le processus de l'assimilation du carbone s'accomplirait donc, sans rien préjuger de la cause qui détermine le dégagement d'oxygène, conformément à l'équation très simple :

$$Ch^n + n(CO^3H^2) = (ChCO^3H^2)^n = Ch^n + C^nH^{2n}O^n + nO^2$$

dans laquelle n peut prendre toutes les valeurs possibles supérieures à 1.

Si faible que soit la stabilité de ce composé organo-magnésien à deux chaînes parallèles qui n'est en définitive qu'une sorte de glucoside métallique, on conçoit sans peine que la proximité des atomes de carbone qui s'y trouvent et qui s'en détachent tous ensemble stabilise leur soudure au moment de leur départ. La polymérisation du carbone s'effectuerait donc aussitôt que l'acide carbonique se décompose, comme conséquence immédiate et nécessaire de la polymérisation préalable de la chlorophylle, autrement dit comme conséquence de son état colloïdal. Les hydrates de carbone se produiraient ainsi d'emblée dans le chloroplaste ou, pour mieux dire, dans le système chlorophylle-protoplasma et en sortiraient tout formés, sans avoir à subir d'autres modifications, par conséquent sans qu'il soit besoin, pour expliquer leur synthèse d'invoquer aucun intermédiaire, aldéhyde formique ou autre.

Dans cette manière de voir les deux phases de l'hypothèse de Baeyer se trouvent réduites à une seule, ce qui est évidemment plus simple et aussi plus logique, puisque nous évitons ainsi toutes les difficultés que soulève cette dernière sans en susciter de nouvelles et sans nous mettre en contradiction avec aucune théorie ni aucun fait solidement établi. Suivant le degré de polymérisation de la chlorophylle, lequel est réglé par la constitution de ses agrégats micelliens, tous les hydrates de carbone peuvent ainsi prendre naissance directement, quelle que soit la longueur ou la forme de leur chaîne, car il est tout aussi facile de comprendre de cette manière la synthèse d'un sucre cyclique comme l'inosite que celle d'un sucre à chaîne longue : il suffit d'admettre que dans la micelle polychlorophyllienne il se trouve un groupement de six molé-

cules de chlorophylle rassemblées suivant un contour hexagonal.

A cela pourtant il faut signaler une exception. Alors que dans l'hypothèse de Baeyer l'aldéhyde formique est le seul et unique hydrate de carbone qui puisse résulter de la décomposition de l'acide carbonique à la lumière, par conséquent le pivot de toute la photosynthèse, dans celle que nous proposons l'aldéhyde formique serait le seul et unique hydrate de carbone qui ne puisse pas se former dans ces conditions parce que la réaction se passe dans un complexe polychlorophyllien, ne pouvant donner que des combinaisons polycarbonées. Cette exclusion n'est peut-être pas absolue, car il peut arriver que dans la micelle chlorophyllienne il se trouve quelque molécule errante, non condensée, ou bien encore que le complexe organo-magnésien laisse échapper quelqu'un de ses atomes de carbone avant qu'il se soit uni à ceux qui l'avoisinent; il y a là néanmoins une différence fondamentale entre les deux hypothèses que j'ai tenu à mettre en lumière parce qu'elle donne lieu à un contraste aussi piquant qu'inattendu; elle rend parfaitement compte de ce fait que l'aldéhyde formique ne se trouve dans les plantes vivantes qu'en proportion si faible que la présence y est restée jusqu'ici douteuse.

En fait, la théorie que nous proposons n'est qu'une généralisation, ou mieux une extension de celle de Baeyer, devenue notoirement insuffisante, puisque, depuis plus d'un demi-siècle qu'elle a été énoncée pour la première fois, il n'en est résulté aucun progrès dans la connaissance des phénomènes de la photosynthèse, bien au contraire, toutes les tentatives faites en vue de la vérifier n'ayant abouti qu'à des échecs ou à des résultats incertains. Pour nous la raison en est qu'elle est trop restrictive et que la production préalable de l'aldéhyde formique qu'elle impose parce qu'elle y voit l'origine de tous les principes immédiats végétaux n'est aucunement nécessaire.

On nous a fait observer que dans notre théorie nous ne tenons pas compte du protoplasma; en vérité c'est là un reproche que nous ne saurions admettre après avoir dit en commençant que la fonction chlorophyllienne ne peut s'accomplir sans sa coopération. Il est bien permis, dans l'exposition d'une théorie, de partir d'hypothèses plus ou moins vraisemblables, mais non, sous peine de tomber dans l'arbitraire, d'y introduire un facteur totalement indéterminé. Les formules que nous avons posées tout à l'heure n'ont en fait aucune valeur démonstrative: nous n'y avons eu recours que pour savoir si l'hypothèse qui leur sert de base est admissible ou au contraire absurde; elles nous ont appris qu'on peut l'admettre sans enfreindre les règles fondamentales de la chimie, c'est tout ce que nous pouvions leur demander et tout ce qu'elles pouvaient nous répondre. D'ailleurs, on ne voit pas qu'il soit utile de donner au protoplasma, dans la suite des réactions que nous venons de décrire, une plus large place que celle que lui accorde la théorie de Baeyer; nous avons supposé que la photosynthèse s'accomplit entièrement dans un complexe déjà condensé tandis que, jusqu'ici, on la considérait comme à demi réalisée dans une seule molécule de chlorophylle, toute la différence est là, et le reste est identique

dans les deux hypothèses, sans que l'importance du protoplasma en soit d'aucune façon amoindrie ou accrue.

Et puisque nous en sommes à parler à nouveau du protoplasma, il nous paraît bon de préciser quelque peu le rôle probable qu'il joue dans l'assimilation chlorophyllienne.

En général, pour réaliser une réaction chimique, même exothermique, on est obligé de faire intervenir une énergie étrangère, que l'on peut appeler énergie déchaînante, parce qu'il faut d'abord vaincre l'inertie moléculaire des corps en présence; il arrive alors souvent, comme dans la plupart des pyrogénations, que la réaction principale est accompagnée de réactions secondaires au milieu desquelles il est difficile de la distinguer; c'est le cas, par exemple, de la synthèse de la benzine par l'acétylène, c'est l'écueil auquel on se heurte dans un grand nombre de préparations organiques et ce qui vient en diminuer le rendement. A partir d'une certaine limite inférieure l'énergie mise en jeu, quoique théoriquement suffisante, devient incapable de déclancher seule la réaction, mais elle peut le faire, et avec de meilleurs rendements parce qu'alors les réactions secondaires se trouvent atténuées, si on lui adjoint un auxiliaire convenable; ces auxiliaires sont, en chimie générale, les catalyseurs, en chimie biologique, les diastases. La photosynthèse rentre évidemment dans le cadre de ces réactions activées.

L'expérience prouve que l'acide carbonique, en présence de l'eau, est décomposé par l'effluve électrique et par les rayons ultra-violets, mais aussi que la réaction n'est pas simple, qu'elle est limitée parce que les produits qui en résultent sont décomposables sous les mêmes influences. Les sources d'énergie employées sont trop fortes, on se trouve dans le cas des pyrogénations. Si on diminue leur puissance, si par exemple on diminue la fréquence du rayonnement incident en remplaçant les rayons ultra-violets par la lumière rouge, que pourtant la chlorophylle absorbe aussi facilement et qui apporte avec elle au moins autant d'énergie, il ne se produit plus rien; c'est que l'ébranlement moléculaire n'est plus suffisant pour amener l'acide carbonique au seuil de la réaction, mais on conçoit que, de même qu'en chimie générale, un catalyseur, en l'espèce une diastase, soit capable de l'y conduire. Ce serait alors l'œuvre du protoplasma auquel, vu son indétermination, nous pouvons attribuer toutes les propriétés enzymatiques possibles.

Et ce n'est pas là une hypothèse gratuite; toutes les réactions vitales dont on a pu déterminer le mécanisme sont sous la dépendance d'une diastase élaborée par le protoplasma. C'est le protoplasma qui, sous forme de laccase, ainsi que l'a montré G. Bertrand, exalte les propriétés oxydantes du manganèse; c'est encore lui qui, sous forme de diastases hydrolysantes, procède au dédoublement des glucosides et des matières protéiques. Il serait bien extraordinaire que dans la seule fonction chlorophyllienne il en soit autrement, d'autant plus que nous nous trouvons ici en face du même dualisme qui caractérise toutes les actions catalytiques. Prenons comme exemple les expériences classiques de Sabatier où l'on voit une matière minérale, je suppose le nickel, activer par sa

seule présence une transformation chimique d'abord mise au point par une élévation conveuable de la température. Le foyer qui chauffe le mélange n'étant dans ce cas, comme la chlorophylle dans l'acte d'assimilation, qu'un pourvoyeur d'énergie, les deux systèmes chaleur-nickel et lumière-protoplasma, ou, ce qui revient au même, chlorophylle-protoplasma, sont en tous points comparables; donc le protoplasma doit être dans ce dernier, comme le nickel dans le premier, l'agent catalyseur de la réaction; ils sont du reste l'un et l'autre sensibles aux influences extérieures; le nickel peut être empoisonné aussi bien que le protoplasma par une trace de matière étrangère.

Il résulte de tout ceci que le mystère chlorophyllien est du même ordre que celui qui entoure encore les actions diastasiques. C'est là une idée qui est loin d'être neuve, car c'est elle qui a inspiré les recherches déjà citées de J. Friedel et de Macchiati; j'y insiste à nouveau, après Willstätter et Stoll et bien d'autres, parce qu'il me semble qu'on n'y a pas jusqu'à présent accordé toute l'importance qu'elle mérite et que l'échec des tentatives faites en vue de la vérifier ne suffit pas à justifier son abandon. Le protoplasma, en effet, se comporte comme un mélange d'une infinité d'enzymes dont chacun est accompagné d'un autre produisant l'effet contraire: telles sont les diastases, connues ou présumées, qui président à la condensation ou à l'hydrolyse des hydrates de carbone, des glucosides ou des albuminoïdes.

Pour constater la présence de l'une d'elles il faut opérer dans des conditions telles que son effet prédomine sur celui de son antagoniste; cela n'est pas toujours possible et c'est pour cela qu'on est encore si mal renseigné au sujet des diastases condensantes. Ici nous sommes dans ce cas, la fonction chlorophyllienne se trouvant en conflit incessant avec d'autres, notamment avec la fonction respiratoire au point, suivant les circonstances, de la masquer complètement ou d'être masquée par elle.

D'un autre côté, tout porte à croire que la mort du protoplasma, c'est-à-dire la perte de son aptitude à entretenir la vie cellulaire, tient à ce que certains de ses principes essentiels, en raison de leur instabilité ou pour toute autre cause, n'y existent plus ou ne s'y trouvent plus en quantité suffisante pour assurer le plein exercice de ses fonctions. Si la diastase que l'on recherche est de ce nombre on ne la trouvera naturellement pas, mais on ne saurait de ce seul fait conclure à sa non existence dans le protoplasma vivant. La découverte par Bûchner de la zymase, inutilement recherchée jusqu'alors, donne bien la preuve qu'il faut se garder, en pareille matière, d'une affirmation trop hâtive.

L'insuccès dont nous parlions ci-dessus peut parfaitement s'expliquer, soit par une grande instabilité de la diastase en question, instabilité qui est rendue probable par sa sensibilité aux anesthésiques, soit par son mélange, à la suite de la mort du protoplasma, avec quelque autre substance antagoniste ou paralysante, soit enfin parce que la réussite de l'expérience *in vitro* dépend de conditions qui jusqu'à présent ont échappé aux observateurs. C'est assez

pour faire voir qu'on ne peut tirer de là aucune conclusion définitive.

Il ne nous reste plus qu'à concilier notre manière de voir avec les résultats obtenus par notre savant confrère D. Berthelot (1910) et, plus récemment, par Baly et ses collaborateurs (1921) dans leurs recherches sur la photosynthèse. Les rayons ultra-violets décomposent l'acide carbonique et le transforment, d'une part en aldéhyde formique, d'autre part en hydrates de carbone condensés; c'est un fait d'expérience. Il se produit donc ainsi au moins deux réactions différentes, ce qui, à première vue, paraît favorable à l'hypothèse de Baeyer, mais il ne faut pas pousser trop loin la comparaison. Ce serait, en effet, commettre une grosse erreur que d'assimiler sans réserve l'action de la lumière proprement dite, qui seule est capable d'exciter la fonction chlorophyllienne, à celle du rayonnement ultra-violet agissant à travers une paroi de quartz, énergie à haut potentiel que l'on peut dire brutale, puisqu'elle produit sur les sucres, toujours d'après D. Berthelot, les mêmes effets qu'une haute température, à savoir une décomposition profonde avec émission de gaz combustibles. Dans ces conditions il doit forcément se produire du méthanal, ainsi qu'il arrive toutes les fois qu'on chauffe fortement un hydrate de carbone, en sorte que l'on peut se demander lequel de ces deux phénomènes, la polymérisation ou la réduction, précède l'autre, en d'autres termes doit être considéré comme la réaction principale ou la réaction secondaire. On peut s'en faire une idée en remarquant que, par définition même, celle-ci doit diminuer d'importance à mesure que l'on abaisse le potentiel chimique de l'énergie incidente qui en est cause jusqu'à devenir, à la limite, négligeable. Or, on sait que la plante se charge d'hydrates de carbone dans la lumière rouge sans donner d'aldéhyde formique en proportion sensible; c'est donc que la polymérisation, seule apparente dans ce cas, constitue la réaction initiale, et alors la production d'aldéhyde formique dans la partie la plus réfrangible du spectre n'est plus que la conséquence d'une action secondaire, un accident de la photosynthèse. Autrement dit, les hydrates de carbone, conformément à notre hypothèse, sont les premiers produits issus de la décomposition de l'acide carbonique, donc les générateurs du méthanal et non le résultat de sa condensation, si tant est qu'il s'en forme. C'est, comme on le voit, exactement l'inverse de ce qu'enseigne la théorie de Baeyer. Tout l'effort de la diastase assimilatrice doit donc porter sur le complexe polychlorophyllien dont nous avons parlé plus haut, ce qui ne change rien à nos conclusions antérieures et vient même leur donner un solide appui, ce qui communique à notre théorie un caractère d'homogénéité qui manquait absolument à l'ancienne. C'est pourquoi il m'a semblé utile de la faire connaître et de l'examiner sous ses différents aspects.

Un dernier mot pour finir.

Nous avons dit dans ce qui précède que la polymérisation d'un corps tel que la chlorophylle peut entraîner celle des éléments, ici le carbone, qui s'y combinent. Or, la polymérisation de la chloro-

phylle est le résultat de son passage de l'état moléculaire à l'état colloïdal, et comme la forme colloïdale est d'une extrême fréquence chez les principes élaborés, on peut voir là, par généralisation, l'un des moyens que la cellule vivante emploie pour constituer les produits de haut poids moléculaire dont le mode de synthèse nous est encore inconnu. Inversement, la dislocation ou la floculation des micelles ne pourraient-elles pas entraîner la dégradation des complexes qui à l'état normal y sont attachés? L'activité des diastases se trouverait ainsi en rapport avec leur état colloïdal; mais nous ne pouvons guère argumenter sur des hypothèses qui n'ont encore reçu aucune sanction expérimentale, je m'arrête.

En résumé, et pour revenir une dernière fois à notre sujet, la fonction chlorophyllienne est justiciable de plusieurs interprétations; la plus ancienne, que l'on continue à admettre et à enseigner partout, uniquement par habitude, comporte tant d'objections qu'il paraît nécessaire d'en chercher une autre ou tout au moins de la modifier. En énumérant ces objections je n'ai fait que répéter ce que beaucoup d'autres ont dit avant moi, et si l'on m'accusait d'avoir voulu prononcer un réquisitoire contre les idées régnantes je n'aurais pour me défendre qu'à m'abriter derrière ceux-là et en particulier derrière Willstätter qui, tout en restant partisan de l'hypothèse de Baeyer, ne manque pas de l'accabler de ses critiques. J'ai voulu simplement montrer qu'on peut suivre une autre voie et fournir de l'acte chlorophyllien une explication plus simple, plus naturelle, plus générale et plus adéquate aux faits, par conséquent plus proche de la vérité, me gardant bien, d'ailleurs, de l'ériger en dogme, pour ne pas encourir le même reproche que nous sommes en droit de faire à tous ceux qui, sans preuves, depuis plus de 50 ans, considèrent l'aldéhyde formique comme le premier produit de l'assimilation du carbone.

Si ce n'est une solution définitive, j'espère que l'on voudra bien voir dans ce que je viens de dire une idée nouvelle, par conséquent un progrès, car le premier devoir de l'homme de science, théoricien ou expérimentateur, quand il se trouve en face d'une question difficile, est de la simplifier avant de la résoudre.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 AVRIL 1924.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

1° Assemblée générale.

Les comptes de l'exercice 1923 et le budget prévisionnel pour 1924 sont approuvés.

2° Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Léon KLEES, laboratoire de chimie organique de l'Université de Strasbourg ;

M. Claude DE LA LOMBARDIÈRE, laboratoire du pétrole de l'Université de Strasbourg;

MM. B. C. MUKERJI, Paul EHRMANN, Robert TRUFFAULT, laboratoire de chimie organique de l'Université de Strasbourg;

M. Jules GIRON, docteur en pharmacie de l'Université, 16, boulevard Ornano, Paris;

M. le Dr RANQUE, laboratoire de biologie, 16, rue Dragon, à Marseille;

Le Père Henri BELVAL, 21, rue de Sèvres, à Paris, professeur de chimie biologique, à l'Université de Shang-Haï;

M. Albert VALDIGUIÉ, professeur agrégé à la Faculté de Médecine et de pharmacie, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu à Toulouse;

M. Fernand CAUJOLLE, ingénieur-chimiste, préparateur adjoint à la Faculté de médecine et de pharmacie, 15, rue Riquet, à Toulouse;

M. Pierre BRUYLANTS, professeur de chimie générale à l'Université de Louvain;

M. Georges WOLFF, ingénieur-chimiste I. C. L., 51, rue Victor-Hugo, à Creil (Oise);

M. Jean-Louis-Michel COIRRE, Dr en médecine et en pharmacie, 5, boulevard du Montparnasse, Paris;

M. le Dr LEVENE, 129 East 82nd Street à New-York City;

M. Albert SIGOT, préparateur à la Faculté des Sciences, Institut de chimie, rue Gœthe, à Strasbourg;

Mlle P. AMAGAT, licenciée ès sciences, 71, rue Didot, Paris (XIVe);

M. Charles JEANCLAUDE, ingénieur-chimiste de l'École de chimie de Mulhouse; laboratoire de chimie organique du Collège de France;

M. Gérard BERCHET, ingénieur-chimiste E. C. I. L., licencié ès sciences, laboratoire de chimie organique du Collège de France;

M. Louis GIRARD, licencié ès sciences, laboratoire de chimie organique du Collège de France;

M. Masanori SATO, docteur ès sciences de l'Université impériale de Kyushu; Central Laboratory, S. M. R. et CO., Dairen, Mandchourie;

M. A. Sherrill HOUGHTON, bachelor of sciences, Massachusetts Institute of technology; chez Morgan Harjes, 14, place Vendôme, à Paris.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. SEHNAL, pharmacien à Prague, Bohême, présenté par MM. Ch. MOUREU et E. FOURNEAU;

M. LEULIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, présenté par MM. MOREL et BRETEAU;

M. COUCEIRA DA COSTA, assistant à l'Université de Coïmbre. Laboratoire de Chimie organique du Collège de France; présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Résines et thérébenthines; les industries dérivées, de Vèzes et G. Dupont;

Recherches sur la formation des acétylures métalliques, thèse de J.-F. Durand;

Les Turgoïdes, de Justin-Mueller.

Divers plis cachetés ont été déposés :

Par M. Léonce BERT, à la date du 1er avril 1924.

Par MM. DELABY et MOREL, à la date du 10 avril 1924.

Par M. P. FREUNDLER, à la date du 11 avril 1924.

Par M. V. THOMAS (2 plis), à la date du 11 avril 1924.

L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE et APPLIQUÉE nous prie d'insérer ce qui suit :

Il est rappelé que les Comités de travail des nomenclatures de Chimie (minérale, organique, biologique), seront heureux de recevoir les suggestions des membres de la Société chimique. On trouvera les procès-verbaux des séances antérieures dans les Bulletins.

Pour la nomenclature de Chimie minérale, s'adresser à M. DELÉPINE; pour celle de Chimie organique, à M. BLAISE; pour celle de Chimie biologique, à M. G. BERTRAND.

Notes d'analyse.

I. *Sur la séparation de l'étain d'avec le cobalt et le nickel;* M. AUGER et Mlle ODINOT. — La précipitation de l'étain quadrivalent par SH^2 en solution chlorhydrique, en présence de sels de cobalt ou de nickel, fournit un sulfure S^2Sn qui adsorbe des quantités considérables de ces métaux, de l'ordre du dixième pour des solutions peu acides, et de plus de 1 0/0 pour les solutions les plus acides qu'on puisse encore employer pour obtenir la précipitation totale de l'étain. Avec les solutions stanneuses, il n'y a pas d'en-

traînement de ces métaux. Si l'on précipite l'étain des solutions stanniques par le cupferron, comme l'ont proposé MM. Kling et Lassieur, il n'y a aucun entraînement de cobalt ou de nickel.

II. *Sur le dosage de l'arsenic en présence de vanadium;* M. Auger et Mlle Odinot. — Trautmann, en 1911, a publié une note sur ce dosage affirmant que les solutions arséniques ne se laissent pas réduire à l'ébullition par un courant de SO^2. C'est inexact, et en insistant sur l'action du réducteur en opérant au B.-M. en vase clos, tout l'arsenic passe à l'état trivalent et peut être dosé ensuite au permanganate. Le temps de la réduction peut être encore de beaucoup diminué par l'emploi d'un catalyseur : en présence de $0^{gr},01$ de IK, une solution arsénique en 100 cc. de liqueur acidulée de SO^4H^2 est réduite en quelques minutes par un courant de SO^2. Avant d'effectuer l'oxydation au permanganate, on aura soin de précipiter l'iodure par une petite quantité de nitrate d'argent.

Les solutions vanadiques dans SO^4H^2 concentré possèdent une coloration orangée intense; on peut y doser colorimétriquement le vanadium, à partir d'une teneur de $0^{mgr},4$ en 10 cc.

Dosage des sels ammoniacaux par une solution de soude titrée, au moyen de l'iodomercurate de potassium comme indicateur; M. Auger. — Les sels ammoniacaux, chlorure, sulfate, en présence du réactil HgI^4K^2 en quantité notable, peuvent être additionnés de liqueur titrée d'alcali jusqu'à ce que NH^3 ait été déplacée totalement; dès que l'alcali fixe est en excès, la coloration brune de l'iodo-amidure de mercure (réaction de Nessler) apparaît et marque le terme de la réaction.

En employant 15 cc. de réactif contenant $0^{gr},75$ IK saturé de Cl^2Hg, on peut doser ainsi l'ammoniaque contenue à l'état de sel neutre dans 100 cc. de solution aqueuse. M. Auger étudie actuellement la composition de la liqueur de Nessler, de laquelle il a déjà isolé un oxymercuri-iodure de potassium cristallisé.

L'argent fulminant.

Depuis Berthollet, l'argent fulminant a été étudié par plusieurs savants; mais les propriétés et les préparations diffèrent suivant les auteurs. M. Olmer a repris la question pour préciser les modes de formation et la composition de ce mélange. A la température ordinaire, les solutions contenant moins de 0,3 atome d'argent au litre sont stables, soit en présence de Ag^2O en excès, soit en présence de NH^3 en excès.

Évaporées à la pression ordinaire, elles ne donnent que de l'oxyde d'argent. Mais évaporées en vase clos en présence d'acide sulfurique, elles donnent un mélange d'oxyde et d'amidure $AgNH^2$ très instable au moindre contact; pourtant le dépôt a pu être analysé, quand il tient moins de 25 0/0 d'amidure.

Les solutions contenant une plus grande quantité d'argent ne sont plus complètement ionisées comme les précédentes; les résultats sont différents, suivant que l'on est en présence d'oxyde d'argent

en excès ou en présence d'ammoniac en excès. Dans le premier cas, il se forme lentement de l'amidure, que la solution soit à l'air ou en vase clos; cet amidure, insoluble dans l'eau, se dépose; l'ammoniaque redissout de l'oxyde, et la proportion d'amidure dans la partie insoluble augmente tous les jours, avec une vitesse d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. On obtient des dépôts excessivement détonants.

S'il y a excès d'ammoniaque, l'amidure y reste dissous et se transforme peu à peu en nitrure. S'il n'y a pas de catalyseur, ce nitrure finit par se déposer, mais au bout d'un temps beaucoup plus long, il est bien moins instable que l'amidure. Si la solution est enfermée dans du verre, le verre décompose le nitrure en donnant de l'argent qui catalyse plus énergiquement la décomposition.

A des températures plus élevées, les mêmes phénomènes se produisent mais les teneurs en argent pour que la solution soit complètement ionisée diminuent. Une solution qui, à la température ordinaire, ne donne que de l'oxyde d'argent par évaporation, donne au B.-M. de l'amidure que les bulles d'ammoniaque font détoner par l'agitation.

Dans les cas habituels, la quantité d'ammoniaque est insuffisante pour dissoudre tout l'amidure qui peut se former. On a donc, dans le dépôt de l'oxyde, de l'amidure et du nitrure, et comme l'hydrate d'argent-ammonium est une base très énergique, il se forme du carbonate d'argent. Ce sont ces mélanges complexes, dont les propriétés varient suivant les proportions, qui forment les argents fulminants que les différents auteurs ont décrits.

Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles.

A propos de publications récentes de M. Rupe (*Helvetica Chimica Acta*, t. **5**, p. 937; 1923) et de M. v. Braun (*D. ch. G.*, t. **56**, p. 1988; 1923) sur l'hydrogénation des nitriles au moyen du nickel en milieu liquide. M. G. Mignonac fait observer qu'il a déjà eu l'occasion d'exposer devant la Société le résultat de ses recherches sur le même sujet. Recherches qui lui ont, en outre, permis de mettre en évidence le mécanisme de la formation des amines secondaires dans ces réactions et dans les réactions du même type. (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **27**, p. 727; 1920; *C. R.*, t. **171**, p. 114; 1920). MM. Rupe et v. Braun, qui ont également observé la formation d'amines secondaires, ont donné une théorie de la formation de ces amines. M. Mignonac montre que la théorie de M. Rupe et celle de M. v. Braun sont l'une et l'autre en désaccord avec un certain nombre de faits expérimentaux.

Action de la diphénylcétimine sur les amines.

MM. G. Mignonac et H. du Couédic de Kékéran ont examiné l'action de la diphénylcétimine sur un certain nombre d'amines. En se plaçant dans des conditions expérimentales qui seront décrites dans un mémoire détaillé, ces auteurs ont pu établir : 1° que la diphénylcétimine réagit dès la temp. ordinaire sur des amines telles

que l'octylamine, la cyclohexylamine, l'aniline, les toluidines, les xylidines, etc.; 2° que cette réaction est comparable à la réaction de condensation des cétimines sur elles-mêmes, ce qui montre que, dans certains cas, les cétimines peuvent exister sous deux formes tautomères en équilibre; 3° l'action de la diphénylcétimine sur les amines est limitée par la réaction inverse :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C{=}NH + NH^2R \rightleftarrows \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C{=}N\text{-}R + NH^3$$

Aussitôt que la tension du gaz ammoniac atteint une certaine valeur la condensation s'arrête et la tension du gaz ammoniac en équilibre avec le système est, pour un mélange équimoléculaire maintenu à température constante, caractéristique d'une amine déterminée; 4° en faisant réagir la diphénylcétimine sur une série d'amines maintenues à la même température on constate des vitesses de dégagement de gaz ammoniac différentes. Par la détermination de ces vitesses on peut facilement mesurer la réactivité du groupement aminogène sur la diphénylcétimine. A cet égard l'exemple des trois toluidines est très net : on constate que la vitesse de dégagement décroît à mesure que le méthyle se rapproche de la fonction amine et qu'en outre la tension d'équilibre est plus faible; 5° l'étude de ces équilibres permet de prévoir que beaucoup de cétimines substituées du type $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C = NR''$ pourront être décomposées par le gaz ammoniac sous pression en donnant des cétimines :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}N\text{-}R'' + NH^3 \rightleftarrows \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}NH + R''NH^2$$

Cette méthode pourra être particulièrement avantageuse pour préparer les imines instables puisque leur condensation sera, d'après ce que nous venons de voir, réduite ou empêchée par la présence du gaz ammoniac.

Sur le mécanisme de l'hydrogénation catalytique. I. Formation d'hydrogène actif dans la dissociation des hydrures de nickel.

M. G. Mignonac a étudié la dissociation des hydrures de nickel, tels qu'ils résultent de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène. En effectuant cette dissociation dans le vide il a pu mettre en évidence la formation d'hydrogène actif et en outre l'existence de deux systèmes pouvant agir comme catalyseurs. Un système [NipHn] et un système [Nip.OmHn]. Un mémoire détaillé paraîtra à ce sujet dans le *Bulletin*.

Sur l'identité des acides phocénique et valérianique.

M. Émile André a étudié comparativement les acides phocénique et valérianique. Le premier de ces composés, découvert

en 1817 par Chevreul dans l'huile de dauphin, n'avait jamais été identifié d'une manière certaine avec l'acide de la racine de valériane. M. André a établi l'identité de ces deux produits. Des auteurs étrangers avaient, ces dernières années, supposé que l'acide phocénique n'existe pas et que Chevreul avait dû avoir entre les mains un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 9 MAI 1921.

Présidence de M. CH. MOUREU, *president.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. SEHNAL, pharmacien à Prague, Bohême.
M. LEULIER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon.
M. COUCEIRA DA COSTA, assistant à l'Université de Coïmbre, Laboratoire de Chimie organique du Collège de France.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le professeur C. THEYE, Faculté des Sciences de l'Université de la Havane, Calle 19, n° 283 à Cuba, présenté par MM. MOUREU et FOURNEAU.

Mme Clara ROLL, professeur agrégé de l'Institut des mines à Ekaterinoslav (Russie);

M. Jean TÉLÉTOFF, professeur de Chimie à l'Institut d'agriculture et de sylviculture, 33, rue Vétérinaire, à Kharkoff;

M. Paul KAZAKEWITCH, assistant de chimie à l'Institut d'agriculture et de sylviculture, 25/2, rue Zmiewskaja, à Kharkoff;

présentés par MM. G. KORSCHUN et E. KHOTINSKY.

M. G. DE BELZUNCE, ingénieur-chimiste, 33, rue Wulfran-Puget, à Marseille, présenté par MM. RIVALS et BERG.

M. George-Peters FORRESTER, pharmacien (F. C. S.), membre de la rédaction de *The Chemist and Druggist*, 42, Cannon Street, à Londres E. C. 4, présenté par MM. MOUREU et FOURNEAU.

Mlle Eglantine PEYTRAL, préparateur de Chimie générale à la Faculté des Sciences, 100, rue Michelet à Alger, présentée par MM. J. A. MULLER et R. MARQUIS.

M. Roger COQUOIN, pharmacien, préparateur à la Faculté de médecine, 60, rue de Seine, à Paris, présenté par MM. COUROUX et R. MARQUIS.

Deux plis cachetés ont été déposés, l'un par M. ROSSET à la date du 19 avril 1921, l'autre par M. Maurice DOLL, à la date du 26 avril 1924.

M. le Président fait part à la Société, de la mort de notre collègue, le prince Roland Bonaparte.

Sur l'iso-indigotine et ses relations avec l'indine, l'isatyde et l'isatane.

M. Wahl expose le résultat des recherches entreprises en collaboration avec M. Hansen, sur les relations qui existent entre l'iso-indigotine, l'indine, l'isatyde et l'isatane.

L'indine préparée d'après Laurent au départ de la disulfisatyde, donne à l'analyse des chiffres correspondant à $C^{16}H^{10}O^2N^2$; son identité avec l'iso-indigotine de Wahl et Bagard (1) est démontrée par la détermination de l'eau de cristallisation des sels des acides indine- et iso-indigotine-disulfoniques. Elle l'est, de plus, par la formation de *leuco iso-indigo*, corps blanc, cristallisé, fourni par les deux colorants.

La constitution de l'iso-indigo étant établie, celle de l'indine l'est, de ce fait. La formation d'indine au départ de la disullisatyde est accompagnée de celle d'isatine, suivant l'équation :

$$2(C^{16}H^{12}O^2S^2N^2) + 2H^2O = C^{16}H^{10}O^2N^2 + 2(C^8H^5O^2N) + 4H^2S$$

Le rendement en indine atteint 98 0/0 de la théorie.

La réduction de la disulflsatyde fournit le leuco-iso-indigo, de sorte que la constitution de la disulfisatyde peut être représentée par :

$$C^6H^4\begin{array}{l}\diagup C(SH)\text{———————}C(SH)\\ \quad >CO \qquad CO< \quad >C^6H^4 + 2H^2\\ \diagdown NH \qquad\qquad\quad NH\end{array}$$

$$= 2H^2S + C^6H^4\begin{array}{l}\diagup CH\text{————————}CH\\ \quad >CO \qquad CO< \quad >C^6H^4\\ \diagdown NH \qquad\qquad\quad NH\end{array}$$

L'isatyde a été préparée par Erdmann et par Laurent, qui lui attribuèrent des formules différentes : $C^{16}H^{12}O^3N^2$ et $C^{16}H^{12}O^4N^2$, leurs analyses étant discordantes.

L'explication est donnée par le fait que Erdmann opérait avec un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque, Laurent, avec une faible proportion. Le produit d'Erdmann, chauffé dans la naphtalène bouillante donne de l'indine, celui de Laurent n'en fournit pas, l'isatyde préparée d'après Heller n'en fournit pas davantage.

En réalité, l'isatyde d'Erdmann possède bien la formule $C^{16}H^{12}O^3N^2$ qui est celle de *l'isatane*. L'isatane a été découvert par Laurent dans l'action du bisulfite d'ammoniaque sur l'isatine. Knop, donna le même nom à un produit de réduction de l'isatine par l'amalgame de sodium, mais auquel il attribua la formule $C^{24}H^{26}O^6N^6$.

L'isatane, chauffé, se dédouble en eau et iso-indigotine; comme l'iso-indigotine résulte de la combinaison de l'oxindol avec l'isatine

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1909, t. 1, p. 1033.

avec élimination d'eau, il s'ensuit que l'isatane peut être considéré comme le produit d'addition de l'oxindol et de l'isatine :

$$C^{16}H^{12}O^{3}N^{2} = C^{8}H^{7}ON + C^{8}H^{5}O^{2}N$$

En effet, en ajoutant quelques gouttes de pipéridine à la solution alcoolique équimoléculaire des deux produits, l'isatane se précipite avec un rendement quasi intégral : sa constitution peut donc s'exprimer par la formule :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ \\NH\end{matrix}\right\rangle CO + CO\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\NH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\NH\end{matrix}\right\rangle CO \quad \begin{matrix}\text{———}C(OH)\\ CO\left\langle\begin{matrix} \\ NH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4\end{matrix}$$

Enfin, en remplaçant l'oxindol par le dioxindol, on obtient avec la même facilité l'isatyde :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CHOH\\ \\NH\end{matrix}\right\rangle CO + CO\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\NH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ \\NH\end{matrix}\right\rangle CO \quad \begin{matrix}\text{———}C(OH)\\ CO\left\langle\begin{matrix} \\ NH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4\end{matrix}$$

dont la constitution se trouve ainsi établie.

Les détails de ce travail ont été publiés dans un autre Recueil.

Le glucose des glucosides et des disaccharides.

M. H. Colin expose ce qui suit en son nom et en celui de A. Chaudun. Le *d*-glucose peut exister sous trois états, caractérisés par leurs pouvoirs rotatoires, +110 (gl. α), +19 (gl. β), +52,5 (gl. à pouvoir rotatoire limite). Seule la variété intermédiaire — forme spéciale ou mélange équilibré des deux autres — est stable en solution.

Dès qu'on entreprend de discerner celle de ces variétés qui entre dans la molécule des polyoses et des glucosides, on se heurte aux plus grandes difficultés.

Il n'était pas téméraire d'espérer que l'étude minutieuse de l'hydrolyse diastasique permettrait d'identifier le glucose libéré et d'atteindre séparément chacun des deux phénomènes qui se superposent : dédoublement de la molécule et transformation du glucose.

De fait, la méthode a conduit aux résultats suivants : les glucosides α et β, hydrolysés par les ferments correspondants, livrent respectivement du glucose à pouvoir rotatoire élevé et du glucose à pouvoir rotatoire faible, qui se transforment progressivement en glucose stable.

Comme les glucosides de la série β, la salicine renferme du glucose à pouvoir rotatoire faible, qui aussitôt détaché évolue vers la forme stable.

Pour ce qui est du glucose lié au fructose dans la molécule du sucre de canne, tout permet de le rapporter à la variété α.

Sur l'origine du fenchol dans la réaction de Bouchardat et Lafont.

Bouchardat et Lafont, en hydratant l'essence de térébenthine par les acides, obtinrent dans des conditions déterminées, à côté du

bornéol attendu, un autre alcool solide qu'ils identifièrent avec le fenchol. M. Delépine fait l'historique de la question depuis Bouchardat. Il en résulte que des divergences sérieuses existent sur l'origine de ce fenchol : vient-il du pinène α, du pinène β ou d'autres carbures?

Avant de passer aux expériences qui confirmeront que les pinènes α ou β concourent indifféremment à la formation du fenchol et qui seront exposées dans une communication ultérieure, M. Delépine signale une nouvelle forme de fenchonoxime. Celle-ci peut utilement servir à reconnaître la fenchone en présence de camphre, problème qui se pose précisément au cours des expériences en question, les alcools engendrés, bornéol et fenchol, devant être transformés en cétones.

Sur le phénylbenzylglyoxal.

MM. Charles Dufraisse et Henri Moureu demandent la parole pour donner un aperçu de quelques résultats nouveaux, obtenus au cours de leurs travaux sur l'action de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone.

1. — *L'isomère cristallisé du phénylbenzylglyoxal. Un cas de dimorphisme.*

Dans une précédente communication (séance du 8 février 1924), les auteurs annonçaient l'obtention d'une α-dicétone nouvelle, le phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5, corps cristallisé en longues aiguilles prismatiques, peu coloré en jaune, fusion instantanée à 67°.

Ils ont reconnu que c'était là une forme cristalline instable du phénylbenzylglyoxal. La forme stable, sur laquelle ils travaillent désormais, est cristallisée en gros cristaux massifs, très peu colorés (jaune pâle), fusion instantanée à 90°.

Depuis l'apparition de cette forme au laboratoire, la forme instable n'a plus été reproduite en employant la méthode de préparation précédemment indiquée, celle-ci ne fournissant plus que la forme stable.

L'obtention de la forme instable ne pourra plus avoir lieu désormais qu'en employant des précautions aseptiques spéciales. Des amorces ont été conservées intactes en tubes scellés depuis les premières préparations.

Cristallisé sous l'une ou l'autre forme, le produit constitue vraisemblablement l'un des deux isomères stéréochimiques de l'α-oxybenzalacétophénone C^6H^5-CO-C(OH)=CH-C^6H^5, forme énolique du phénylbenzylgloxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5.

Voici les raisons qui militent en faveur de cette hypothèse :

1° Cristallisé ou en solution, le produit s'oxyde rapidement à l'air en dégageant une forte odeur d'aldéhyde benzoïque;

2° Le sodium réagit à froid avec dégagement d'hydrogène et formation d'un dérivé sodé soluble dans l'éther en rouge pourpre;

3° Le chlorure ferrique en solution alcoolique donne une coloration brun verdâtre intense : le produit coloré est soluble dans presque tous les solvants organiques;

4° D'autres dérivés métalliques ont été obtenus : sels de cuivre (jaune verdâtre), de zinc (jaune d'or), d'uranium (rouge sang), solubles dans l'alcool; d'antimoine et de plomb (jaune d'or), très peu solubles dans l'alcool.

C'est ainsi, par exemple, que le trichlorure d'antimoine $SbCl^3$, en présence d'alcool, donne naissance à un précipité cristallisé en longs prismes jaune d'or, fusion instantanée à 179-180°. Ce corps, quoique très stable à sec, est difficilement purifiable; il est en effet attaqué par la plupart des solvants, en particulier, par les solvants oxhydrylés. Une analyse sommaire tendrait à faire admettre la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{=}CH\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O\text{-}S{<}^{Cl}_{Cl} \end{array}$$

, qui demande à être confirmée.

Sous l'influence de l'hydroxylamine à froid, le phénylbenzylglyoxal donne naissance à un mélange de 3 corps : l'un fond vers 220°, le deuxième, qui constitue le produit principal de la réaction, fond à 114-115°; le dernier fond à 125-126°; celui-ci n'est autre que l'isonitrosobenzylacétophénone

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\qquad \| \\ \qquad\quad\; NOH \end{array}$$

, préparée par Schneidewind et par H. Wieland.

II. — *L'isomère liquide du phénylbenzylglyoxal.*

Par action de la chaleur sur la forme cristallisée du phénylbenzylglyoxal, il y a formation d'un isomère liquide. Il s'en produit déjà des quantités notables à la fusion, d'où la nécessité de prendre un point de fusion instantané (au bain d'acide, après réamorçage du produit fondu, on trouve des points de fusion qui vont en s'abaissant graduellement). A la température d'ébullition ($t = 167\text{-}169°$ sous 3 mm.), la transformation est beaucoup plus rapide, et on ne peut retrouver de produit cristallisé dans le distillat qu'en menant la distillation très vite. Par distillation lente, la transformation paraît être intégrale. Un échantillon d'isomère liquide obtenu dans ces conditions nous a donné les constantes suivantes : $d_{20,5} = 1,1330$, $n_{20,5} = 1,5882$.

L'isomère liquide est une huile fortement colorée en jaune, bouillant vers 147° sous 3 mm , oxydable à l'air, donnant avec le chlorure ferrique une coloration brun verdâtre intense, identique à celle obtenue avec l'isomère cristallisé.

Le sodium et le trichlorure d'antimoine donnent aussi naissance aux mêmes sels métalliques que précédemment; mais dans le cas du trichlorure d'antimoine la réaction est beaucoup plus lente.

La détermination de la structure fera l'objet d'une étude ultérieure.

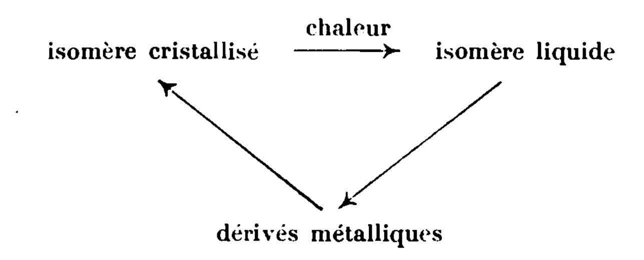
L'hydroxylamine réagit à froid sur l'isomère liquide; on obtient ainsi le même produit priucipal fondant à 114-115°, que par action de l'hydroxylamine sur l'isomère cristallisé.

III. — *Passage d'un isomère à l'autre.*

Le passage de l'isomère cristallisé à l'isomère liquide se produit, comme on l'a vu, sous l'influence de la chaleur.

On peut revenir à l'isomère cristallisé à partir de l'isomère liquide : il suffit pour cela de transformer celui-ci en l'un de ses sels métalliques; l'action des acides redonne ensuite l'isomère cristallisé primitif.

On réalise ainsi le cycle de transformations suivant :



Il est intéressant de rapprocher ces divers résultats de ceux obtenus par M. J. Bougault (*Soc. chim.* (Procès-verbaux), t. **15**, p. 5, 1914; *C. R.*, t. **162**, p. 758; 1916), par M[lle] R. Herumerlé (Thèse de doctorat, Paris, 1917) et par MM. H. Gault et R. Weick (*Bull.*, t. **31**, p. 867, 1922; *Bull.*, t. **31**, p. 993, 1922), dans une série très différente, celle des acides α-cétoniques.

M. L. Bert a envoyé une note :

Sur un nouveau mode de formation des acides sulfiniques.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte, en refroidissant, une mol. gr. d'un chlorosulfonate alcoolique à la solution ou à la suspension dans l'éther de deux mol. gr. d'une combinaison organomagnésienne mixte R.Mg.X, il se produit une très vive réaction qui engendre d'une part, un dérivé chloré R.Cl, et d'autre part, un complexe magnésien à partir duquel il est aisé d'obtenir un acide sulfinique $R.SO^2H$. C'est ainsi que l'action du chlorosulfonate d'éthyle sur le bromure de phénylmagnésien, fournit du chlorobenzène $C^6H^5.Cl$, de l'acide benzènesulfinique $C^6H^5.SO^2H$ et une petite quantité de diphénylsulfinone $(C^6H^5)^2SO$.

Comme on devait s'y attendre, le mode d'action des chlorosulfonates alcooliques sur les magnésiens est, par suite, le même que celui du chlorure de sulfuryle étudié par B. Oddo (*Gazz. chim. ital.* (2), t. **35**, p. 136-142, 1905 et *Bull. Soc. chim.* (3), t. **36**, p. 818-819, 1906).

Ils présentent sur ce dernier réactif l'inconvénient d'être plus coûteux.

M. MATSOUREVITCH a envoyé une note :

Sur l'action des amines aromatiques sur le chlorhydrate de semicarbazide.

Il a observé que cette action donnait naissance aux urées symétriques :

$$RNH^2 + NH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 = NH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NHR + NH^3$$

$$NH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NHR + RNH^2 = RNH\text{-}CO\text{-}NHR + NH^2NH^2$$

Un mémoire sur ce sujet paraîtra prochainement dans le *Bulletin.*

Le Secrétaire général dépose sur le bureau de la Société une note de MM. BIERRY et Albert RANC, rappelant les expériences qu'ils firent en 1910, avec Victor HENRI, sur l'action des rayons ultra-violets sur le lévulose (*Académie des sciences*, séance du 24 juillet 1910).

Sous l'influence des rayons ultra-violets, la molécule de lévulose est décomposée avec production d'oxyde de carbone et d'aldéhyde formique.

C'est la première fois que, sans agent chimique ni ferment, on a obtenu une telle dégradation de ce sucre.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 MARS 1924.

Présidence de M. SISLEY, *président.*

Sur l'absorption de l'acide chromique par la peau.

MM. L. MEUNIER et P. CHAMBARD ont étudié l'action des solutions d'acide chromique pur sur la peau en tripe et l'action de ces solutions en présence d'acide chlorhydrique, de chlorure de sodium et de sulfate de soude.

La présence de chlorures et de sulfates alcalins diminue l'absorption de l'acide chromique et détermine la fixation, par la peau, d'acides chlorhydrique ou sulfurique.

La présence d'acide chlorhydrique cause également une diminution dans la quantité d'acide chromique fixée et une absorption d'HCl.

Dans tous les cas, il se produit, même dans l'obscurité, une oxydation de la substance dermique avec formation de sels de chrome. Cette oxydation est favorisée par l'augmentation de la concentration, par l'acidification et par l'élévation de la température.

Dans les solutions d'acide chromique, la peau ne subit pas de

gonflement, bien que la concentration en ions H des bains à l'équilibre soit suffisante pour la provoquer. Il se produit, au contraire, une déshydratation comparable à celle produite par un pickelage.

Les auteurs montrent que cette action n'est pas due à un tannage produit par les sels de chrome résultant de la réduction de CrO^3 par la peau, mais qu'il s'agit d'une propriété spéciale de l'acide chromique qui se comporte comme une matière tannante véritable.

Sur la pennone.

M. Locquin, au nom de M. Sung et au sien, décrit la tétraméthyl-2.2.3.3.-pentanone-4 :

$$
\begin{array}{ccl}
CH^3 \diagdown & & CH^3 \\
 & & | \\
CH^3 - & C - & C - CO - CH^3 \\
 & & | \\
CH^3 \diagup & & CH^3
\end{array}
$$

à laquelle il donne le nom de *pennone* (de penna, plume) pour rappeler sa structure barbelée et sa volatilité.

Cette cétone, assez étrange, présente à s'y méprendre l'aspect, l'odeur et la volatilité du camphre. Elle bout à 167°,5, fond à 63-64°, donne uue *oxime* fondant à 125° et une *semicarbazone* fondant à 207-208°. Par oxydation, elle conduit à l'*acide* $\alpha.\alpha$-$\beta.\beta$-*tétraméthylbutyrique* $C^8H^{16}O^2$ fondant à 200° et dont l'éther éthylique, difficilement réalisable et non moins difficilement saponifiable, bout à 168-169°. Un mémoire détaillé sera adressé au *Bulletin*.

Étude de la stabilisation des nitrocelluloses par lavage à l'eau calcaire.

De l'ensemble de leurs recherches, MM. A. Breguet et A. Caille, ont pu conclure que :

1° La nitrocellulose renfermant de l'acide sulfurique combiné, sous la forme de groupements — SO^4H, possède la propriété de fixer le calcaire de l'eau.

2° La quantité de calcaire fixée est d'autant plus grande que le lavage a été plus prolongé et que l'eau employée est plus riche en calcaire.

3° Le mécanisme de la stabilisation calcaire s'explique par une adsorption du bicarbonate de chaux par la fibre de nitrocellulose, puis, par la neutralisation progressive, lente, des groupements — SO^4H.

4° La neutralisation de ces groupements sulfuriques entraîne la stabilisation de la nitrocellulose, vis-à-vis de la chaleur et dans le temps.

5° La stabilisation est d'autant plus parfaite que le rapport acide sulfurique total/acide sulfurique neutralisé est plus voisin de l'unité.

6° L'eau fortement calcaire ne convient pas pour la stabilisation, car elle fixe une trop grande quantité de CO^3Ca, par adsorption, sur la nitrocellulose, ce qui en diminue nettement la stabilité.

7° La meilleure stabilisation est obtenue en employant une eau relativement peu calcaire et en poursuivant le lavage pendant un temps suffisamment long. De cette manière, la majeure partie de la chaux présente dans la nitrocellulose est fixée chimiquement par les groupements — SO^4H.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 22 MARS 1924.

Présidence de M. GAULT, *président.*

Communications.

MM. E. CORNEC et P. GROH. — *Dosage des iodures. Application aux cendres de plantes marines.*

Une méthode de dosage des iodures et des bromures, en présence de chlorures, a été indiquée antérieurement (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **31**, p. 846; 1922).

On a repris l'étude du dosage des iodures pour fixer les conditions dans lesquelles ce dosage, qui ne demande pas d'appareil spécial, soit rapide et aussi peu délicat que possible, tout en restant précis.

La prise d'essai peut renfermer de 10 à 200 mgr. d'iode, son volume peut varier de 200 à 1000 cc. — L'eau de chlore est employée en excès notable ; de trois à 6 V; V étant le volume nécessaire pour libérer l'iode, puis décolorer la liqueur (l'iode passe à l'état d'acide iodique).

Avant l'ébullition, on ajoute du NaCl, pour avoir une concentration d'au moins 25 gr. par litre; le départ du chlore est ainsi facilité et il suffit d'une ébullition de 10 minutes pour chasser même les dernières traces.

La méthode reste exacte en présence de très grandes quantités de chlorures (10.000 p. NaCl pour 1 p. d'iode). Même pour les fortes concentrations en iodure, il n'y a pas de pertes sous forme de chlorure d'iode; pour les observer, il faut se placer en liqueur très chlorhydrique.

Pour les cendres de plantes marines (cendres industrielles) on emploie au moins 4 V d'eau de chlore; les chiffres obtenus concordent de manière satisfaisante avec ceux que donne la méthode d'Auger (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **11**, p. 615-617; 1912). Il est avantageux d'ajouter du $ZnSO^4$ aux cendres au moment du lessivage; les solutions renferment alors moins de sulfures, V est diminué, donc aussi la quantité d'eau de chlore à employer pour le dosage.

MM. H. GAULT et A. FUNKE étudient *la condensation de l'éther benzoylpyruvique avec les aldéhydes acycliques.*

L'aldéhyde formique (1 molécule), par exemple, se combine avec l'éther benzoylpyruvique (2 mol.) en présence de diéthylamine en conduisant à l'éther méthylènedibenzoylpyruvique obtenu sous forme d'un hydrate à 1 mol. H^2O :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

La constitution de cet éther peut être facilement établie par l'hydrolyse acide qui sépare les restes oxaliques et conduit à la diphénylpentanedione.

MM. E. CORNEC et E. COTTET présentent *des appareils pour l'étude des solubilités.*

Les éprouvettes contenant les matières mises en œuvre sont complètement immergées dans les bains à température constante (de la température ordinaire à 100° et au-dessus). Les prélèvements et les mesures de densités se font à l'aide d'une petite pipette automatique (volume de 1 à 2 cc.) que l'on introduit par un tube de 8 mm. de diamètre, obturé, sauf au moment des prélèvements. Dans le cas des solubilités relativement faibles on utilise en même temps une pipette spéciale qui sert à la fois d'agitateur et de préleveur.

M. Maurice FAUQUE. — *Étude réfractométrique des solutions mixtes de brome et de soufre.*

On prépare deux solutions, contenant, l'une du brome en dissolution, l'autre du soufre, et on les mélange en proportions variables. On mesure les indices de toutes ces solutions et on compare les nombres trouvés à ceux que donne le calcul lorsqu'on applique la règle des mélanges.

J'ai pris comme solvant le sulfure de carbone parce qu'il permet de préparer des solutions concentrées (jusqu'à 4 atomes-grammes au litre).

Tout se passe comme s'il y avait purement additivité à environ 1 0/0 près.

La méthode réfractométrique ne permet donc pas de déceler en solution l'existence bien prouvée par ailleurs du bromure de soufre S^2Br^2.

Action du fer sur les chlorures alcalins. — MM. HACKSPILL et GRANDADAM ont pu mettre en évidence la réaction réversible :

$$2Fe + 6NaCl \rightleftarrows Fe^2Cl^6 + 6Na$$

qui, déjà perceptible à 800°, est favorisée par l'élévation de la température.

Contribution à l'étude des muscs artificiels, par MM. Battegay et Kappeler. — Les composés qui servent de muscs artificiels sont passés en revue en insistant sur les groupements caractéristiques de leur molécule. Les auteurs, après avoir rappelé les travaux antérieurs, étudient plus spécialement l'influence du groupement pseudobutyle ($-C\equiv(CH^3)^3$) qui se retrouve dans tous les muscs artificiels pratiquement appréciés. Ils ont essayé de remplacer ce groupement par d'autres radicaux comme le cyclohexyle ($-C^6H^{11}$) afin d'établir l'influence d'un radical alicyclique et surtout par des groupes qui possèdent comme le pseudobutyle un atome de C tertiaire. Le dérivé avec le radical cyclohexyle est inodore. Le trinitroxylène avec le radical triéthylméthyle $(C^2H^5)^3\equiv C-$ sent très fortement le musc alors que le dérivé avec le radical triphénylméthyl $((C^6H^5)^3\equiv C-)$ est sans odeur malgré le carbone tertiuire.

Présentation d'un nouvel appareil pour l'analyse élémentaire organique. — M. G. d'Huart effectue, au cours de la séance, une combustion par la méthode indiquée par MM. Hackspill et de Heeckeren (*Bull. Soc. Chim.*, t. **33**, p. 1249) à l'aide d'un appareil qui, depuis la communication précitée, a subi un certain nombre de modifications destinées à réduire la durée des opérations et à augmenter la précision.

M. H. Gault et Mlle M. Urban ont étudié la transformation de l'acide undécylénique comme premier terme de la série éthylénique des acides gras, en éther cellulosique, par condensation d'hydrocellulose avec le chlorure d'undécylényle obtenu par l'action de $SOCl^2$ sur l'acide brut, à l'aide de pyridine et en milieu toluénique. La réaction dure environ 2 heures; la température est maintenue à 100-110°. Le rendement en éther-sel soluble est d'environ 60 0/0. Ses propriétés se rapprochent de celles des éther-sels des acides gras saturés déjà étudiés, c'est-à-dire qu'il est soluble dans le chloroforme et les carbures aromatiques, et insoluble dans l'alcool, l'acétone et l'eau. Il est d'aspect libreux, donne des pellicules transparentes et résistantes; il est difficilement saponifiable et fond au-dessus de 190°. Il reste à établir si le celluloside obtenu est un di- ou un triéther ou un mélange des deux.

Sur le diamètre des atomes. — M. P. Th. Muller montre qu'en calculant le diamètre des atomes (supposés sphériques) à l'aide de la densité à l'état solide et du nombre d'Avogadro, on trouve un minimum ($1,47.10^{-8}$ cm) au-dessous duquel ne sauraient tomber les diamètres des atomes des corps simples à l'état libre. Effectivement, tous les nombres fournis par les méthodes cinétiques sont supérieurs à ce minimum. On sait, d'autre part, qu'il est possible de déduire le diamètre des atomes des nombres obtenus dans l'étude de la structure des cristaux des corps composés. Il se trouve que les atomes de l'azote, de l'oxygène et du fluor ainsi calculés sont un peu inférieurs au minimum. Le résultat, qui paraît d'abord sur-

prenant, peut s'expliquer par les fortes attractions que subissent certains atomes dans l'acte de la combinaison.

Expériences sur la vitesse et la limite d'éthérification. — MM. P. Th. Muller et Al. Sigot exposent ce qui suit : Il est classique de considérer que la loi des masses appliquée aux systèmes dilués peut aussi représenter des phénomènes tels que les éthérifications qui jouent sur des systèmes condensés.

La loi représente plus ou moins bien le sens dans lequel marchent ces phénomènes, mais il est curieux de la voir appliquée sans restriction comme on l'a fait souvent aux expériences de Berthelot et Péan de Saint-Gilles et à d'autres similaires.

Nous avons repris des expériences du même genre que celle de Berthelot en nous entourant de toutes les précautions utiles pour les rendre aussi rigoureuses que possible.

Les erreurs expérimentales sont très faibles et les courbes représentant la marche des éthérifications en fonction du temps très régulières.

Il ressort de ces expériences que, si on calcule, en utilisant la loi des masses, la limite de la réaction pour un mélange de 2 molécules d'alcool et un molécule d'acide, à partir de la limite déterminée expérimentalement d'un mélange équimoléculaire d'alcool et d'acide, et égale à 65,56 0/0 d'acide éthérifié, on trouve (valeur calculée) 83,48 0/0, au lieu de (valeur expérimentale) 81,61 0/0, soit un écart de un quarantième environ, supérieur aux erreurs expérimentales qui sont de l'ordre de un quatre centième.

Le calcul, conduit de la même manière pour la limite d'un mélange de 2 molécules d'acide et 1 molécule d'alcool, donne (valeur calculée) 83,48 0/0 (même valeur que pour un excès d'alcool) au lieu de (valeur expérimentale) 85 0/0.

L'expérience faite avec un excès d'acide donne une limite bien différente de celle obtenue avec un excès d'alcool, alors que l'application de la loi des masses conduirait à un nombre identique dans les deux cas et intermédiaire entre les valeurs expérimentales.

Enfin si nous considérons les vitesses de réaction et que nous cherchions à appliquer la formule représentative des vitesses dans les réactions réversibles du second ordre, on constate en calculant les valeurs de la constante pour divers point d'une même courbe que ces valeurs diminuent d'une manière continue aussi bien pour nos expériences que pour celle de Berthelot par exemple de 0,062 à 0,018 au fur et à mesure qu'on se rapproche de la limite.

Il semble donc résulter de nos essais que la loi des masses ne peut pas s'appliquer exactement au phénomène d'éthérification, contrairement à ce qui est généralement admis et que les vitesses de ces réactions ne sont pas représentées d'une façon satisfaisante par l'équation classique.

Etude sur le mononitro-parapseudobutyltoluène, par MM. M. Battegay et P. Haeffely. — Les auteurs entreprennent une étude des produits de nitration du para-pseudobutyltoluène, examinée avant

eux par Bialobyeski, qui n'avait obtenu qu'un dérivé dinitré. Ils ont réussi à préparer un dérivé mononitré qui fait l'objet de la présente étude. Ils en donnent un mode d'obtention et déterminent la constitution de ce produit en l'oxydant en acide nitrobutylbenzoïque qu'ils réduisent en acide aminobutylbenzoïque. Celui-ci est transformé en glycine correspondante qui donne naissance à un indigo. Il est démontré par là que le dérivé mononitré a son groupe nitro en ortho du groupe méthyle.

Ce dérivé mononitré a été réduit en amine qui, par diazotation, a fourni le parabutylcrésol. Ce dernier est facilement transformé en quinone lorsqu'on le traite par une molécule d'acide azoteux.

Se basant sur la constitution des composés mononitrés, les auteurs ont encore précisé la position des deux groupes nitro dans le dérivé dinitro obtenu par Bialobyeski.

MM. G. Fontès et L. Thivolle. — *La séparation microanalytique du fer et de l'acide phosphorique.* — Cette séparation est incomplète en microanalyse par les procédés classiques, notamment par la précipitation au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque. Mais les sels ferreux semblent avoir beaucoup moins d'affinité pour l'acide phosphorique que les sels ferriques. L'ion ferrique, réduit par l'hydrosulfite de soude en ion ferreux, est précipitable quantitativement par l'α-nitroso-β-naphtol quelles que soient les quantités respectives de Fe et de PO^4H^3 (1 partie de Fe pour 1.000 à 5.000 parties de PO^4H^3). Le dosage du fer par molybdomanganimétrie démontre que l'erreur relative ne dépasse pas 3 0/0 pour des quantités de fer de l'ordre du dixième de milligramme.

M. E. Cornec indique les règles qu'il utilise pour le tracé des *chemins de cristallisation.* Ces règles sont utiles surtout dans les cas compliqués, par exemple trois sels et l'eau. Il en montre l'emploi dans un système très simple : H^2O-ClNa-ClK. Certaines solutions de ce système présentent au refroidissement le phénomène suivant : 1° dépôt de ClNa; 2° dépôt de ClK et redissolution de ClNa; 3° dépôt de ClK. Le dépôt final est formé uniquement par du ClK dans le cas où l'agitation est rapide; dans le cas de non agitation, il pourra renfermer du ClNa. — Phénomènes analogues dans le système H^2O-ClNa-NO^3Na.

MM. R. Romann et C. Belcot rappellent qu'en faisant couler un certain volume de benzène additionné d'acide stéarique, d'une pipette effilée dans de l'eau pure, on obtient un certain nombre de gouttes qui augmente considérablement quand l'eau contient un alcali (Donnan 1899).

Ils indiquent ensuite, qu'en opérant avec des solutions aqueuses diluées d'ammoniaque, de diéthylamine et de soude caustique, le nombre de gouttes qu'on obtient est pratiquement le même lorsque la concentration des ions OH est la même $\left(\frac{1}{400} \text{ à } \frac{1}{600} \frac{\text{ion gr.}}{1}\right)$ ainsi, malgré les concentrations *globales* très différentes et malgré la

complexité des actions superficielles, il y a là un résultat simple. Il fait ressortir la possibilité de déterminer la concentration des ions OH, en solution diluée, à l'aide d'un compte-goutte et d'un liquide, non miscible à l'eau, contenant une petite quantité d'acide stéarique.

MM. Volmar et Stahl, reprenant les travaux de M. Dutoit *sur les entraînements par les précipités*, ont étudié le dosage du strontium en présence de magnésium et celui de l'acide sulfurique en présence d'acide nitrique ou de sels ammoniacaux. Ils ont montré que, dans les deux cas, les chiffres obtenus par les méthodes habituelles sont trop élevés, les précipités entraînant toujours des substances étrangères, mais qu'il suffit, au moment de la formation du précipité, d'agiter énergiquement les liquides au moyen d'un dispositif mécanique, tournant à la vitesse de 250 tours à la minute, pour supprimer complètement tout entraînement par adsorption. La technique opératoire se trouve ainsi très simplifiée.

MM. H. Gault et F. A. Hessel ont continué l'étude *de la dissociation pyrogénée de l'hexadécane*. Ils présentent des courbes des quantités de gaz libéré, de composition de gaz, du pourcentage de produits liquides recueillis, de produits légers et d'aromatiques contenus dans les divers condensats. En ce qui concerne l'établissement de cette dernière courbe, ils ont eu recours à la méthode de Valenta : dissolution des aromatiques daus le sulfate de diméthyle, et vérifié qu'elle donne des erreurs pouvant atteindre 15 0/0 lorsqu'il y a présence de produits légers ou de cyclohexane.

MM. H. Gault et Y. Altchidjian,, étudiant *la dissociation pyrogénée de l'hexadécène*, ont établi les variations de pourcentage des gaz non saturés, saturés et de l'hydrogène en fonction de la température de dissociation.

L'étude des gaz non saturés par l'intermédiaire de leurs bromures a montré que plus de 70-85 0/0 de ces derniers étaient composés de bromures d'éthylène et de propylène, les bromures de butylène et d'amylène étant en quantité bien moindre. En outre, ils ont isolé un carbure diéthylénique gazeux, le butadiène, par l'intermédiaire de son tétrabromure; ce dernier représente plus de 4 à 7 0/0 des bromures isolés.

Les liquides recueillis aux différentes températures de dissociation ont été fractionnés, ce qui a permis de construire des courbes de distillation, d'une part pour les différentes températures de dissociation et d'autre part la variation du pourcentage des différentes fractions en fonction de ces mêmes températures de dissociation.

L'étude réfractométrique des diverses fractions a donné lieu à la construction de courbes donnant la variation de l'indice de réfraction d'une même fraction en fonction des températures de dissociation correspondantes.

MM. H. Gault et L. Klees, recherchant un mode de préparation *des acides β-alcoyl- et α.β-dialcoyllévuliques*, étudient la condensa-

tion des éthers acétylacétiques α-halogénés avec les éthers maloniques et cyanacétiques sodés et inversement des éthers maloniques et cyanacétiques halogénés avec les éthers acétylacétiques sodés.

On obtient dans ces diverses condensations des produits qui diffèrent essentiellement suivant la matière première employée et les conditions expérimentales dans lesquelles on se place.

L'éther de Chassagne :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\; NC\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

se forme avec un rendement de 15 0/0; les anomalies auxquelles il donne lieu (absence de dérivés cétoniques, réaction négative avec $FeCl^3$) sont confirmées, et sa constitution est cependant vérifiée par hydrolyse acide, perte de CO^2, et transformation en acide lévulique.

Parmi les produits accessoires de la condensation, il faut citer avant tout les éthers éthane-tétracarbonique et éthane-tricarbonique dont la formation peut fournir des indications intéressantes sur la constitution réelle et le rôle des dérivés des éthers β-dicarbonylés employés comme matière première.

Renouvellement du Bureau.

Vu le nombre de communications aux séances réunies des groupes Strasbourg et Mulhouse, il a été décidé par vote ce qui suit :

La section Strasbourg-Mulhouse continuera à avoir un président unique, mais deux secrétaires, l'un à Strasbourg, l'autre à Mulhouse.

Ont été élus :

M. Wild (Mulhouse)..	Président.
M. Remy (Strasbourg).	Trésorier (réélu).
M. Groh (Strasbourg).	Secrétaire du Groupe Strasbourg.
M. Brandt...........	Secrétaire du Groupe Mulhouse.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 10 AVRIL 1924.

Présidence de M. Derrien.

M. Derrien expose quelques constatations préliminaires qui l'ont conduit à supposer une relation entre les « porphyrines » et la

« calcification », dans la formation des coquilles d'œufs d'oiseaux, puis dans l'ossification du squelette des jeunes mammifères.

En examinant, avec J. L. PECH, divers produits biologiques en lumière ultra-violette filtrée par l'écran Henri Georges (laissant passer les radiations voisines de 3650 U.Å), il avait été frappé par la fluorescence rouge intense des coquilles d'œufs de poule. La substance fluorescente peut être extraite et caractérisée spectroscopiquement comme « porphyrine ». Elle existe dans toute l'épaisseur de la coquille. Elle est sécrétée au niveau de la muqueuse de l'utérus de la poule. Elle existe dans toutes les coquilles d'œufs d'oiseaux examinés par lui jusqu'ici, même dans les coquilles les plus blanches (œufs de pigeon, par exemple).

M. Derrien a retrouvé des substances à fluorescence rouge dans des calculs salivaires et dans la paroi calcifiée d'un kyste du foie chez l'homme.

Il a alors recherché la présence de « porphyrine » dans les os et a découvert que les os des tout jeunes mammifères (chat, chien, cobaye, lapin) ont une belle fluorescence rouge (y compris les dents).

Ces faits peuvent présenter un certain intérêt pour la pathogénie du rachitisme, des porphyries et de l'ostéochromatose.

M. Derrien poursuit l'étude des problèmes qui naissent de ces constatations, avec la collaboration de M. F. Portes pour la biochimie et de M. J. Turchini pour l'histophysiologie.

MM. GODCHOT et BEDOS font connaître l'existence de deux chlorhydrines stéréo-isomères issues du Δ_3-méthylcyclohexène et possèdent la constitution suivante :

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 \quad CHOH & \\ CH^3\text{-}HC & \langle\;\;\rangle & CHCl \\ & CH^2 \quad CH^2 & \end{array}$$

Le mélange de ces deux chlorhydrines, obtenu par action de ClOH sur le Δ_3-méthylcyclohexène, bout entre 95-105° sous 15 mm.

En fractionnant ce mélange, on constate que les portions de tête (95-99°), réagissant sur CH^3MgI, fournissent un diméthyl-1.4-cyclohexanol-2 (Eb. = 177°. Allophanate, F. 125°) tandis que les fractions (99-105°) donnent naissance, avec CH^3MgI, à un diméthyl-1.4-cyclohexanol-2 (Eb. = 175°. Allophanate, F. 158°). Ces deux alcools par oxydation fournissent la même diméthyl-1.4-cyclohexanone-2. (Eb. 171-172°. Semicarbazone, P. F. 122°).

La constitution des chlorhydrines a été établie par le fait suivant :

On oxydant les chlorhydrines par $K^2Cr^2O^7 + SO^4H^2$, on obtient une cétone chlorée qui, par distillation en présence de quinoléiue, donne naissance, par perte de HCl, à une méthyleyclohexénone (Semicarbazone, P. F. 181-182°) identique à celle obtenue en partant de la méthyl-4-chloro-1-cyclohexanone-2 obtenue en chlorant la β-méthylcyclohexanone inactive.

Un mémoire détaillé paraîtra plus tard sur ces travaux et fera

connaître d'autres arguments en faveur de la constitution adoptée par les auteurs pour ces composés.

I. — M. N. Perrakis, continuant la vérification expérimentale de la théorie relative aux propriétés des systèmes physiques dans le voisinage de l'état critique, présentée antérieurement (1), expose les résultats obtenus en étudiant les variations de volume produites dans les systèmes, *o*-crésol + alcool éthylique et oxyde de phényle + alcool éthylique, d'une part, et dans ceux du benzène avec les quatre premiers termes de la série des alcools, d'autre part.

II. — Les deux premiers systèmes ont été étudiés à la température de 30°, tandis que les quatre derniers l'ont été à la température de 20°. Les densités ont été mesurées à l'aide d'un picnomètre de Springel d'une contenance de 35 cc. environ.

III. — Si on convient de représenter les variations de volume, en fonction de la composition, par la relation :

$$\Delta v = \varphi(c)$$

et si *on choisit convenablement son système de référence*, on constate que, loin du point critique, la courbe représentative de cette fonction affecte une allure pseudo-parabolique (système *o*-crésol + alcool éthylique) qui se complique, lorsqu'on s'adresse à des couples de liquides entièrement miscibles, mais assez voisins de l'état critique (système oxyde de phényle + alcool éthylique).

Dans ce dernier cas, la courbe présente, en particulier, une partie *nettement rectiligne qui nous indique la proximité de l'état critique.*

IV. — L'auteur a pu suivre la disparition progressive de cette partie rectiligne en étudiant, successivement, des systèmes de miscibilité croissante.

Il a observé, d'autre part, que les courbes donnant les variations de volume en fonction de la composition *se redressent*, à mesure qu'on monte dans la série des alcools, ce qui montre bien que leur déformation *est due* au voisinage, plus ou moins proche, de la région de non-miscibilité.

M. M. Carrière et C. Leenhardt décrivent un procédé d'analyse par combustion des substances volatiles.

Une description détaillée paraîtra au *Bulletin*.

(1) L. Gay et N. Perrakis, *Bull. Soc. chim.*, février 1924, p. 134.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 79. — Sur le rapport des constantes d'équilibre dans les phases gazeuse et liquide; par M. W. SWIETOSLAWSKI.

(11.3.1924.)

W. Nernst (1) et W. C. Mc Lewis (2) ont déduits l'équation exprimant la dépendance entre la constante de la réaction parcourant dans un mélange de gaz K et celle dans le liquide K' :

$$K = K' \frac{k_1'^{n'_1} k_2'^{n'_2} \ldots\ldots}{k_1^{n_1} k_2^{n_2} \ldots\ldots} \qquad (1)$$

k_1, k_2,... k_1', k_2', étant les coefficients de solubilité de chaque composant dans le liquide :

$$\frac{c_1}{p_1} = k_1; \quad \frac{c_2}{p_2} = k_2 \ldots.$$
$$\frac{c'_1}{p'_1} = k'_1; \quad \frac{c'_2}{p'_2} = k'_2 \ldots.$$

où c_1, c_2... c_1', c_2'... expriment les concentrations p_1, p_2... p_1', p_2'... les tensions de vapeur de chaque composant du système.

La justesse de cette équation ne peut être constatée que dans un système parfait ou approché de cet état. Ce cas se présente donc avec une grande rareté dans les conditions ordinaires d'expérience.

Le but de ce mémoire est d'introduire une modification de l'équation (1), en se servant de la fonction z, étudiée dans un de nos mémoires précédents (3).

Pour simplifier la déduction, nous examinerons une réaction d'un type simple :

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Introduisons les significations suivantes :

c_1, c_2, c_3, c_4 .... Les concentrations de A, B, C et D dans l'état liquide.

c'_1, c'_2, c'_3, c'_4 .... Les concentrations dans l'état gazeux non coexistantes avec la phase liquide.

(1) W. Nernst, *Theoretische Chemie*, 1921, p. 577.
(2) W. C. Mc. Lewis, *Traité de Chimie physique*, 1920, t. 1, p. 246.
(3) W. Swietoslawski, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 531.

$c_I, c_{II}, c_{III}, c_{IV}$ ..... Les concentrations de A, B, C et D dans la phase gazeuse coexistante avec la phase liquide.

p_1, p_2, p_3, p_4 ...... Les tensions de vapeurs des substances correspondantes individuelles.

p'_1, p'_2, p'_3, p'_4 ...... Les pressions partielles de ces substances dans la phase gazeuse non coexistante avec la phase liquide.

$p_I, p_{II}, p_{III}, p_{IV}$ .... Les pressions partielles de composants dans la phase gazeuze coexistante avec la phase liquide.

$d_{l,1}, d_{l,2}, d_{l,3}, d_{l,4}$ .. Les densités de composants individuels dans l'état liquide.

$d_{v,1}, d_{v,2}, d_{v,3}, d_{v,4}$. Les densités de vapeurs de ces composants dans la phase gazeuse coexistante avec la phase liquide.

$K_I, K_{II}, K_{III}, K_{IV}$... Les constantes, exprimant les rapports des densités du liquide et celles du gaz :

$$K_I = \frac{d_{l,1}}{d_{v,1}} \qquad K_{II} = \frac{d_{l,2}}{d_{v,2}} \text{ etc.}$$

z_1, z_2, z_3, z_4 .... Les fonctions, dont la délinition est :

$$\frac{c_1 z_1}{c_I} = \frac{d_{l,1}}{d_{v,1}} = K_I \qquad \frac{c_2 z_2}{c_{II}} = \frac{d_{l,2}}{d_{v,2}} = K_{II} \text{ etc.} \tag{2}$$

K_v et K_l.......... Les constantes de la réaction dans l'état gazeux et liquide.

Enliu supposons, pour le moment, que la loi d'action de masse est observée dans les deux phases examinées.

Déduction I. Les deux phases coexistantes.

Si les deux phases coexistent, les conditions suivantes sont réalisées :

$$K_v = \frac{c_{III} c_{IV}}{c_I c_{II}} \qquad K_l = \frac{c_3 c_4}{c_1 c_2}$$

aussi :

$$c_I = \frac{c_1 z_1}{K_I} \qquad c_{II} = \frac{c_2 z_2}{K_{II}}$$

$$c_{III} = \frac{c_3 z_3}{K_{III}} \qquad c_{IV} = \frac{c_4 z_4}{K_{IV}}$$

Delà suit immédiatement :

$$K_v = K_l \frac{K_I K_{II}}{K_{III} K_{IV}} \frac{z_3 z_4}{z_1 z_2} \tag{3}$$

ou dans le cas de la réaction :

$$n_1 A + n_2 B \dots \rightleftarrows n'_1 A' + n'_2 B' \dots$$

nous avons :

$$K_r = K_l \frac{K_I^{n_1} K_{II}^{n_2} \dots\dots}{K_I'^{n'_1} K_{II}'^{n'_2} \dots} \frac{z_1'^{n'_1} z_2'^{n'_2} \dots}{z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots\dots} \qquad (4)$$

Puisque K_I, K_{II} et K_r, K_l sont invariables il en résulte, que l'expression :

$$\frac{z_1'^{n'_1} z_2'^{n'_2} \dots}{z_1^{n_1} z_2^{n_2} \dots\dots} = \text{const.}$$

est aussi une valeur constante.

Déduction II. Les deux phases non-coexistantes.

L'équation (3) ou (4) peut être déduite dans le cas où la réaction examinée parcourt séparément dans les deux systèmes : gazeux et liquide. Naturellement l'état de l'équilibre statique doit être atteint. Supposons que deux récipients (I) et (II) renferment deux systèmes réagissants : un étant dans l'état liquide, l'autre gazeux, sont placés dans un grand réservoir maintenu à la température constante T. Ajoutons à notre construction : 4 cylindres contenant des pistons avec 4 parois perméables, l'un pour la substance A, l'autre pour B, etc... et 4 autres cylindres munis d'un arrangement pour exécuter la distillation isothermique du liquide. Chacun de ces cylindres muni d'une paroi perméable, sépare la masse réagissante d'un des composants purs, et communique avec un des cylindres destinés à la distillation. Tous les cylindres sont unis avec les tubes, comme il est montré dans la *figure* 1.

Décrivons le cycle isothermique suivant :

I. — A l'aide des cylindres (I) et (II) et des parois perméables, on prend *dc* mol. des substances A et B et on les fait pénétrer dans les compartiments contenant le composant A ou B pur. Supposons que la substance A joue dans le compartiment (I) le rôle d'un dissolvant, B, C, D étant les corps dissous, le composant B est le dissolvant dans le compartiment (II), A, C, D étant les corps dissous, etc...

Soit P_1 et P_2 les pressions osmotiques exercées par les solutions ainsi comprises sur les pistons (I) et (II) — v_1 et v_2 les volumes moléculaires des composants A et B, — nous obtenons donc les travaux :

$$-P_1 v_1 dc = -dc RT ln \frac{p_1}{p_1}$$

$$-P_2 v_2 dc = -dc RT ln \frac{p_2}{p_1}$$

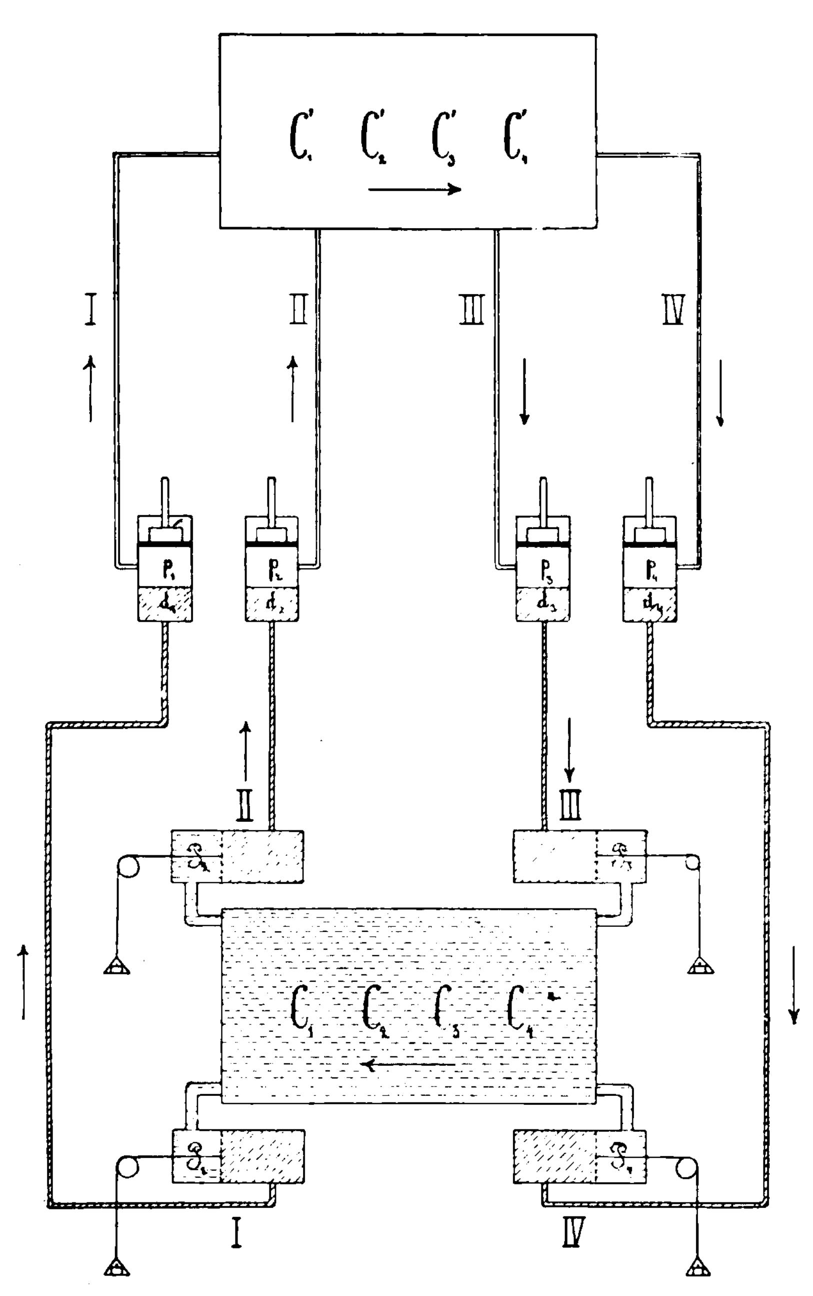


Fig. 1.

En introduisant dc mol. des substances C et D, on obtient conformément :

$$P_3 v_3 dc = dc \mathrm{RT}\, ln \frac{p_3}{p_{\mathrm{III}}}$$

$$P_4 v_4 dc = dc \mathrm{RT}\, ln \frac{p_4}{p_{\mathrm{IV}}}$$

ou en somme :

$$dc \Sigma P v = - dc \mathrm{RT}\, ln \frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} \frac{p_{\mathrm{III}} p_{\mathrm{IV}}}{p_{\mathrm{I}} p_{\mathrm{II}}}$$

En remplaçant les valeurs p_1, p_2, etc. et p_{I} p_{II}, etc., par les densités $d_{v,1}$, $d_{v,2}$, $d_{v,3}$ et $d_{v,4}$ et les concentrations : c_{I}, c_{II}, c_{III}, c_{IV}, nous avons :

$$dc \Sigma P v = - dc \mathrm{RT}\, ln \frac{c_{\mathrm{III}} c_{\mathrm{IV}}}{c_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{II}}} \frac{d_{v,1} d_{v,2}}{d_{v,3} d_{v,4}}$$

II. — On vaporise dc mol. de A et de B sous les pressions des vapeurs saturées p_1 et p_2, et on condense dc mol. de C et de D sous les pressions p_3 et p_4. Le travail effectué est :

$$dc \Sigma p V = dc p_1 V_1 + dc p_2 V_2 - dc p_3 V_3 - dc p_4 V_4$$

V_1, V_2, V_3, V_4 étant les volumes des vapeurs saturées de chaque composant. Supposons que les vapeurs suivent la loi des gaz.

Ainsi nous avons :

$$dc \Sigma p V = 0$$

III. — On dilate dc mol. de A et de B dans les limites des pressions p_1 et p_2 jusqu'à p_1' et p_2', pressions partielles de ces composants dans le récipient (II) et on comprime en même temps dc mol. de C et de D dans les limites des pressions p_3' et p_4' à celles de p_3 et p_4.

Le travail effectué est :

$$dw = dc \mathrm{RT}\, ln \frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} \frac{p_3' p_4'}{p_1' p_2'}$$

IV. — Introduisons dc mol. de A et de B sous les pressions p_1 et p_2' dans le récipient (II) et extrayons-en dc mol. de C et de D sous les pressions p_1' et p_2'. Le travail effectué sera donc zéro.

Puisque le cycle est isothermique et réversible la somme totale des travaux est égale à zéro. C'est-à-dire que :

$$\frac{d_{v,1} d_{v,2}}{d_{v,3} d_{v,4}} \frac{c_{\mathrm{III}} c_{\mathrm{IV}}}{c_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{II}}} = \frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} \frac{p_3' p_4'}{p_1' p_2'}$$

Mais :

$$\frac{d_{v,1}}{c_{\mathrm{I}}} = \frac{d_{l,1}}{c_1 z_1} \qquad \frac{d_{v,2}}{c_{\mathrm{II}}} = \frac{d_{l,2}}{c_2 z_2} \qquad \frac{d_{v,3}}{c_{\mathrm{III}}} = \frac{d_{l,3}}{c_3 z_3} \qquad \frac{d_{v,4}}{c_{\mathrm{IV}}} = \frac{d_{l,4}}{c_4 z_4}$$

Ainsi que :

$$\frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} = \frac{d_{v,1} d_{v,2}}{d_{v,3} d_{v,4}} \qquad \frac{p_3' p_4'}{p_1' p_2'} = \frac{c_3' c_4'}{c_1' c_2'} = \mathrm{K}_g \qquad \frac{c_3 c_4}{c_1 c_2} = \mathrm{K}_l$$

C'est-à-dire, que :

$$K_g = K_l \cdot \frac{d_{l,1} d_{l,2}}{d_{l,3} d_{l,4}} \cdot \frac{d_{v,3} d_{v,4}}{d_{v,1} d_{v,2}} \cdot \frac{z_3 z_4}{z_1 z_2}$$

Finalement, nous arrivons à l'équation (3) :

$$K_g = K_l \cdot \frac{K_I K_{II}}{K_{III} K_{IV}} \frac{z_3 z_4}{z_1 z_2}$$

Un raisonnement analogue effectué pour une réaction quelconque conduit conformément à l'équation (4).

Remarques générales.

Supposons que le système réagissant est *parfait*. Alors les volumes moléculaires de composants purs v_1, v_2, v_3, v_4 restent constants, et les tensions des vapeurs sout proportionnelles aux concentrations relatives $\frac{n}{\Sigma n}$ de chaque composant. C'est donc le cas (1) où les fonctions z sont égales à :

$$z_1 = \frac{1}{v_1 \Sigma n} \qquad z_2 = \frac{1}{v_2 \Sigma n} \quad \text{etc.}$$

Ainsi nous obtenons :

$$\frac{K_g}{K_l} = \frac{K_I K_{II}}{K_{III} K_{IV}} \frac{v_1 v_2}{v_3 v_4}$$

Où l'équation (4) se tranforme conformément :

$$\frac{K_g}{K_l} = \frac{K_I^{n_1} K_{II}^{n_2} \ldots\ldots}{K_I^{n'_1} K_{II}^{n'_2} \ldots} \frac{v_1^{n_1} v_2^{n_2} \ldots\ldots}{v_1^{n'_1} v_2^{n'_2} \ldots}$$

C'est donc la plus simple forme du rapport $K_g : K_l$.

Nous avons examiné les cas où le système suit la loi d'action de masse dans les deux états : liquide et gazeux. En réalité, on peut donc supposer des écarts de la loi d'action de masse. Ainsi K_g peut rester constant, tandis que K_l change, ou au contraire le rapport $K_g : K_l$ peut rester invariable, pendant que K_g et K_l varieraient de telle manière que le rapport de leurs grandeurs serait constant. Enfin, on peut prévoir les cas où $K_g : K_l$ ne reste constant que dans le système où les deux phases coexistent. Ce serait donc un exemple où les déviations de la constance du rapport $K_g : K_l$ seraient liées avec les écarts produits par les vapeurs ne suivant pas la loi des gaz.

Laboratoire de Chimie physique
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

(1) W. SWIETOSLAWSKI, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 531.

N° 80. — Sur les variations avec la température des poids moléculaires du zinc, cadmium, plomb, bismuth et thallium, par **A. JOUNIAUX.**

(12.4.1924).

Les anomalies que nous avons rencontrées lors d'une étude cryoscopique dans les métaux, nous ont conduit à examiner les variations avec la température de la condensation atomique du dissolvant, en vue de préciser le poids moléculaire de ce dissolvant à sa température de fusion. En une note précédente, nous avons mentionné les résultats obtenus par l'étude, à ce point de vue, de l'antimoine, de l'or et de l'argent. Nous allons indiquer maintenant les conclusions auxquelles nous sommes arrivé en étudiant les métaux fondant à une température inférieure au rouge sombre, c'est-à-dire le zinc, le cadmium, le plomb, le bismuth et le thallium.

Pour ne pas alourdir un texte déjà pénible en lui-même, nous adopterons les mêmes notations que précédemment et nous n'indiquerons aucune source bibliographique qui n'ait déjà été signalée.

1° *Zinc*. Il nous a été possible d'étudier la condensation atomique de la molécule de zinc à diverses températures de la manière suivante :

Biltz (1) a déterminé à 1650° la densité de vapeurs du zinc qu'il a trouvée égale à 2,64, ce qui correspond à un poids moléculaire :

$$2,61 \times 28,97 = 76,5$$

D'après Mensching et Meyer (2), la densité de vapeurs de ce métal serait 2,38 (moyenne de deux expériences qui ont donné respectivement 2,36 et 2,41) vers 1400°. Il faut en conclure qu'à cette température le poids moléculaire du zinc serait :

$$2,38 \times 28,97 = 68,9$$

M. de Forcrand, calculant la constante de Trouton à l'aide de la formule empirique qu'il a proposée, trouve que pour :

$$T = 1191°, \quad \text{on a :} \quad K = 22,536$$

Donc la chaleur latente de vaporisation moléculaire

$$ML = KT = 26,840$$

De nombreux savants se sont préoccupés de déduire la chaleur latente de vaporisation du zinc des tensions de vapeur de ce métal, connues d'abord par les travaux de Barus (3) et de Greenwood (4).

(1) *Zeit. phys. Chem.*, 1896, t. **19**, p. 385.
(2) *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 3295.
(3) *Phil. Mag.*, 1890, t. **29**, p. 141.
(4) *Proc. Roy. Soc.* [A], 1910, t. **83**, p. 486.

M. de Forcrand cite dans sa note que M. D. Berthelot a calculé par cette méthode : 29.272 et Sutherland : 27,0.

Les déterminations de Heycock et Lamplough (1) donnent :

pour : $T = 1178°,8$ $\frac{dT}{dp} = 0,133$

La formule de Clapeyron nous a permis de calculer avec ces données que la chaleur latente de vaporisation, exprimée en kgr.-Cal., est égale à : 466,2, soit pour la chaleur latente de vaporisation atomique :

$$AL = 466,2 \times 65,37 = 30,475$$

Le travail le plus récent est celui d'Egerton (2) pour lequel :

$$AL = 26,8$$

Signalons enfin qu'une détermination directe a donné à Wehnelt et Musceleanu (3) 365,8 kgr.-Cal. soit pour la chaleur latente atomique :

$$AL = 365,8 \times 65,37 = 23,912$$

Ces résultats montrent nettement que, à la température d'ébullition du zinc, soit 925° centigrades, la chaleur latente de vaporisation moléculaire est sensiblement égale à la chaleur latente de vaporisation atomique : la molécule est monoatomique.

Opérant au point d'ébullition du mercure, Beckmann et Liesche ont déterminé les élévations Δ du point d'ébullition de l'amalgame, en fonction de sa concentration en zinc. De leurs deux séries d'expériences portant sur un ensemble de 8 déterminations, nous avons déduit graphiquement que : $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 0,587$. La constante ébullioscopique du mercure étant égale à 113, on a :

$$M = 113 \times 0,587 = 66,33$$

La molécule de zinc est donc monoatomique pour toute température comprise entre 360 et 925° centigrades ; en particulier, à sa température de fusion, soit 419° C., cette molécule n'est formée que d'un seul atome.

2° *Cadmium.* Les recherches de H. Sainte Claire Deville et Troost (4) ont donné 3,94 pour la densité de vapeurs du cadmium à la température d'ébullition du zinc, soit 925° centigrades, température à laquelle le poids moléculaire du cadmium serait par conséquent :

$$3,94 \times 28,97 = 114,1$$

(1) *Proc. Chem. Soc.*, 1912, t. **28**, p. 4.
(2) *Phil. Mag.*, 1917, t. **33**, p. 33.
(3) *Zeit. Electrochem. Hallé*, 1913, t. **19**, p. 482.
(4) *Ann. Chim. Phys.* [3], 1860, t. **58**, p. 297.

D'après Biltz, la densité de vapeurs de ce métal est égale à 4,36 (moyenne de deux déterminations qui ont donné respectivement 4,38 et 4,34) à 1650°. A cette température, le poids moléculaire aurait pour valeur :

$$4,36 \times 28,97 = 126,3$$

Au point d'ébullition du cadmium, c'est-à-dire pour T = 1051 M. de Forcrand calcule :

$$K = 22,431$$

D'où :
$$ML = KT = 23,575$$

et il rappelle en particulier dans sa note que, calculant à l'aide des tensions de vapeur, la chaleur latente de vaporisation, D. Berthelot a trouvé : 25,663 et Sutherland : 28,0.

D'après les déterminations de Heycock et Lamplough, pour :

$$T = 1039 \qquad \frac{dT}{dp} = 0,12$$

Utilisant la formule de Clapeyron, nous avons calculé avec ces données :

$$ML = \frac{1039 \times 11,205 \times 112,4}{426 \times 0,12} = 25,597$$

Enfin, une détermination directe de la chaleur latente de vaporisation du cadmium a montré à Wehnelt et Musceleanu que :

$$L\ (\text{Kgr. Cal.}) = 181,0$$

soit pour la chaleur latente de vaporisation atomique :

$$181 \times 112,4 = 20,344$$

La molécule de cadmium est donc monoatomique à sa température d'ébullition, soit 778° centigrades.

La tonométrie dans le mercure donne également des résultats très concordants. Des nombres que Beckmann et Liesche, qui utilisent la méthode dynamiqne, nous avons déduit :

$$\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 1,01$$

D'où :
$$M = 113 \times 1,01 = 114,1$$

Remarquons que les valeurs de $\frac{P}{\Delta}$ déduites des résultats de ces auteurs, sont sensiblement constantes pour des valeurs de P oscillant entre 0,918 et 4,745; en d'autres termes, elles sont indépendantes de la concentration.

Hildebrand, Forster et Beebe (1), préférant la méthode statique,

(1) *Am. Chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 545.

déterminent en fonction de la concentration le rapport $\frac{f'}{f}$. De leurs résultats numériques à la température de 324°, nous avons par un graphique déterminé : $\left(\frac{P}{1-\frac{f'}{f}}\right)_0 = 49$.

De la formule de Smith et Menzies donnant la tension de vapeur du mercure en fonction de la température, on calcule que pour :

$$T = 324 + 273 = 597$$

on a : $f = 406^{mm},4$ et : $\frac{df}{dT} = 8,16$

Si on adopte pour la chaleur latente de vaporisation du mercure la valeur 70,23, calculée par Smith et Menzies à l'aide des tensions de vapeur, la formule de Raoult s'écrit :

$$M = \frac{0,02 \times 630 \times 630 \times 8,16 \times 49}{70,23 \times 406,4} = 111,2$$

Récemment, Fogler et Rodebusch (1) ont représenté leurs déterminations des tensions de vapeur du cadmium par la relation de Dupré dont les constantes auraient pour valeurs :

$$m = -5710$$
$$n = -1,234$$

Nous en avons déduit, par l'utilisation de la formule de Clapeyron que, au point de fusion du cadmium, soit 594° absolus :

$$AL = 11,782$$

Or, d'après l'équation de M. de Forcrand, pour : $T = 594$,

on calcule : $K = 22,086$

D'où : $ML = KT = 22,086 \times 594 = 13,121$

A toutes les températures comprises entre le point de fusion et le point d'ébullition, la molécule de cadmium est monoatomique. Au point de vue spécial où nous nous sommes placé, il est frappant de constater le parallélisme d'allure du cadmium et du zinc. Les analogies profondes que l'on a observées depuis longtemps dans l'histoire de ces deux métaux se poursuivent étroitement ici encore.

3° *Plomb*. A la température d'ébullition du plomb, il nous est possible de calculer son poids moléculaire par la méthode suivante que nous avons déjà développée. Les déterminations des tensions de vapeur de ce métal, effectuées par Ruff et Bergdahl :

$p_1 = 758^{mm}$ pour : $T_1 = 1828°$
$p_2 = 407$ $T_2 = 1743$
$p_3 = 166$ $T_3 = 1638$

(1) *Am. Chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2085.

permettent de calculer les constantes de l'équation de Dupré, nous avons trouvé ainsi :

$$m = -43465,389$$
$$n = -11,2914$$
$$z = +115,2178$$

On en déduit que pour : T = 1828, on a :

$$nT - m = 22824,7$$

Portant cette valeur dans l'équation de Clapeyron, on trouve que la chaleur latente de vaporisation atomique :

$$AL = 32,755$$

Ce calcul était terminé depuis plusieurs mois, lorsque nous avons eu connaissance d'un travail de Egerton (1), d'après lequel les tensions de vapeur du plomb s'exprimeraient en fonction de la température, par la relation :

$$\log p = 7,908 - \frac{9923}{T}$$

Adoptant cette formule, on a :

$$nT - m = 9923 \times 2,302585$$

et l'équation de Clapeyron donne alors :

$$AL = 32,789$$

C'est sensiblement la valeur de la chaleur latente de vaporisation atomique que nous avons calculée avec les déterminations de Ruff et Bergdahl.

D'autre part, pour : T = 1828°, la formule de M. de Forcrand permet de calculer :

$$K = 23,682$$

On a donc : $ML = KT = 43,290$

On déduit de ces résultats que, à 1555° centigrades, température d'ébullition du plomb, le poids moléculaire de ce métal serait :

$$\frac{43,29 \times 207,2}{32,755} = 273,8$$

Les résultats expérimentaux obtenus par Beckmann et Liesche sur la tonométrie du plomb dans le mercure bouillant, nous ont permis de déterminer graphiquement que : $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 2,30$, ce qui donne :

$$M = 113 \times 2,3 = 260,0$$

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 1923, t. **103**, p. 469.

Enfin, l'ensemble des 9 déterminations de Hildebrand, Forster et Beebe, effectuées à la température constante de 324° centigrades, conduit à adopter, pour valeur à l'origine du rapport : $\frac{P}{1-\frac{f}{f'}}$, le nombre 124. Nous avons vu précédemment que, à 324° centigrades :

$$f = 106^{mm},4 \qquad \text{et :} \quad \frac{df}{dT} = 8,16$$

Dès lors, la formule de Raoult s'écrit :

$$M = \frac{0,02 \times 630 \times 630 \times 8,16 \times 124}{70,23 \times 406,4} = 281,3$$

soit une valeur bien supérieure au poids atomique du métal. D'ailleurs, les auteurs précités font remarquer dans leur mémoire que « les tensions de vapeurs trouvées pour les amalgames de « plomb sont supérieures à celles calculées d'après la loi de Raoult « et conduisent à penser que la molécule est plus complexe que Pb ». Nous avons précisé cette conclusion qualitative.

Il semble donc d'après ces résultats que, à toute température comprise entre 324° et 1555° centigrades, le poids moléculaire moyen du plomb est sensiblement constant et égal à environ 280. Le plomb liquide serait constitué par un mélange en équilibre de molécules monoatomiques et de molécules biatomiques, cet état d'équilibre étant exprimé par l'équation :

$$Pb + Pb \rightleftarrows Pb^2$$

4° *Bismuth*. Deux déterminations de densité de vapeur du bismuth, effectuées entre 1600 et 1700°, ont donné à Biltz et Meyer (1) les valeurs 11,923 et 10,125. Entre ces limites de températures, le poids moléculaire moyen du bismuth serait donc :

$$11,024 \times 28,97 = 320,2$$

Une détermination directe de la chaleur latente de vaporisation du bismuth a montré à Wehnelt et Musceleanu qu'elle était égale à 161,5 kgr.-Cal., soit pour la chaleur latente de vaporisation atomique :

$$AL = 161,5 \times 208 = 33,592$$

M. de Forcrand a calculé que pour : T = 1693, température absolue d'ébullition du bismuth, K = 23,325.

D'où : $ML = KT = 39,488$

(1) *D. ch. G.*, 1889, **t. 22**, p. 725.

On déduit de ces résultats qu'à sa température d'ébullition, le poids moléculaire du bismuth est :

$$\frac{39,488 \times 208}{33,592} = 244,5$$

Les expériences de Beckmann et Liesche nous ont permis de déterminer graphiquement la valeur du rapport : $\frac{P}{\Delta}$ à l'origine ; nous avons trouvé ainsi : $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 2,15$. A 357° centigrades, on aurait donc :

$$M = 113 \times 2,15 = 243,0$$

La représentation graphique des valeurs du rapport $\frac{P}{1-\frac{f'}{f}}$ en fonction de P, tels qu'ils ont été publiés par Eatsman et Hildebrand, nous a montré que : $\left(\frac{P}{1-\frac{f'}{f}}\right) = 110$.

A la température moyenne de 321° centigrades à laquelle ont été faites les déterminations, l'équation de Smith et Menzies permet de calculer :

$$f = 382^{mm},5 \qquad \text{et :} \qquad \frac{df}{dT} = 7,759$$

La loi de Raoult donne :

$$M = \frac{0,02 \times 630 \times 630 \times 7,759 \times 110}{70,23 \times 382,5} = 252,2$$

Enfin, Beckmann a fait l'ébullioscopie du bismuth dans l'iode bouillant. Des résultats expérimentaux publiés, on déduit que : $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 1,82$. Nous avons vu que la constante ébullioscopique de l'iode était : 99,57. On a donc :

$$M = 99,57 \times 1,82 = 181,2$$

La molécule d'iode étant formée de deux atomes à sa température d'ébullition, le poids moléculaire réel du bismuth à 181° centigrades, est : 181,2 × 2 = 362,4.

En résumé, le poids moléculaire du bismuth est sensiblement constant pour toute température comprise entre les points de fusion et d'ébullition et égal à environ 245, nombre nettement supérieur au poids atomique : 208. Le bismuth liquide est donc formé par un mélange en équilibre, de molécules mono- et bi-atomiques : un phénomène analogue vient de nous être présenté par le plomb.

Aux températures inférieures au point de fusion, le poids moléculaire augmente très rapidement lorsque décroît la température.

Nous avons observé un fait identique avec l'antimoine dont on sait les analogies avec le bismuth.

5° *Thallium*. Biltz et Meyer ont trouvé que la densité de vapeurs du thallium était respectivement :

14,248 à 1728°,	ce qui correspond à un poids moléculaire	....	412,7
14,77 à 1650°,	—	—	427,8
16,115 à 1636°,	—	—	466,8

Ces résultats montrent que la molécule de thallium est sensiblement biatomique aux températures des expériences.

Pour T = 1579° (température absolue d'ébullition du thallium), la formule empirique de M. de Forcrand donne :

$$K = 23{,}075$$

Donc : $$ML = KT = 36{,}435$$

D'autre part, calculant la chaleur latente de vaporisation d'après les courbes de tensions de vapeur déterminées par une méthode dynamique, Wartenberg trouve qu'elle est de $38^{\text{cal-gr}},25$. Si on fait la part des erreurs d'expériences, on peut conclure de ces faits que, à sa température d'ébullition, la molécule de thallium est monoatomique.

De nombreuses déterminations vont nous montrer que cette conclusion est encore valable à 327° centigrades.

Des expériences de Ramsay, on déduit que, à la température d'ébullition du mercure, le poids moléculaire du thallium est d'environ 173.

Avec les deux séries de déterminations que Beckmann et Liesche ont faites sur l'ébullioscopie du thallium dans le mercure, nous avons déterminé graphiquement que : $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 1{,}97$.

Donc : $$M = 113 \times 1{,}97 = 222{,}6$$

Des résultats plus concordants nous ont été fournis par les recherches de Eatsman et Hildebrand (1). Les 11 mesures du rapport $\frac{f'}{f}$ en fonction de la concentration que les auteurs ont effectuées, nous ont autorisé de fixer par un graphique à 90 environ la valeur de $\left(\frac{P}{1-\frac{f'}{f}}\right)_0$.

A la température moyenne des expériences, soit 327°,5 centigrades, l'équation de Smith et Menzies que nous avons déjà utilisée à plusieurs reprises, nous a permis de calculer :

$$f = 115^{\text{mm}},7 \qquad \text{et :} \qquad \frac{df}{dT} = 8{,}644$$

(1) *Am. Chem. Soc.*, 1915, t. **37**, p. 2452.

Dès lors : $$M = \frac{113 \times 8,614 \times 90}{435,7} = 201,7$$

La molécule de thallium est donc monoatomique à son point de fusion (*fig.* 1).

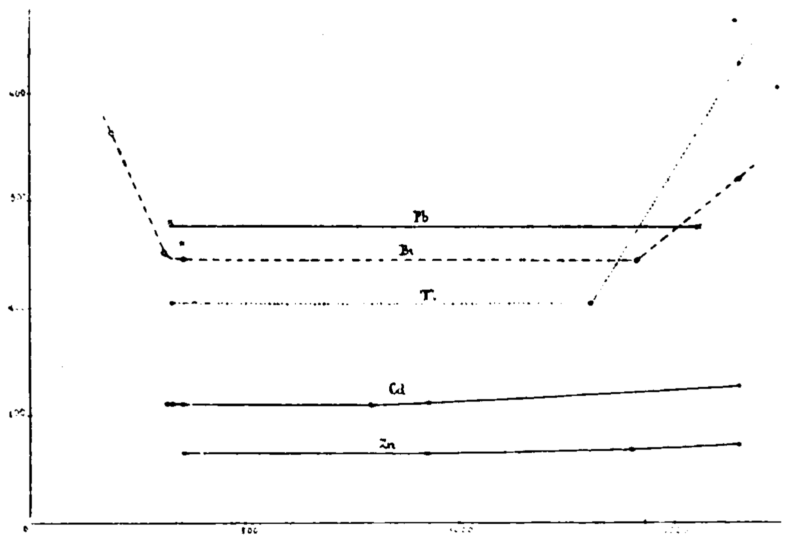


Fig. 1.

Des faits que nous venons de passer en revue, se dégage une conclusion particulière : tous les métaux examinés sont, à leur température de fusion, constitués par des molécules monoatomiques à l'exception du plomb et du bismuth pour lesquels le poids moléculaire est nettement différent du poids atomique. Lors de la cryoscopie des métaux dans ces deux éléments, il y aura donc lieu de faire subir aux résultats une correction nécessitée par la condensation particulière de la molécule du dissolvant.

A un point de vue plus général, les déterminations numériques retenues dans cette étude sur la variation du poids moléculaire avec la température, peuvent nous semble-t-il se grouper de la manière suivante :

Représentons graphiquement les résultats obtenus en portant les poids moléculaires M en ordonnées et les températures en abscisses. Aux températures inférieures à t, aucune réaction ne se produit entre les atomes métalliques (*fig.* 2).

Aux températures comprises entre t et τ, le poids moléculaire diminue lorsque la température croît : la branche de courbe $a\tau$ a pu être tracée pour le bismuth et l'antimoine, nous la trouverons déterminée avec une netteté particulière pour le mercure et l'étain. La polymérisation est limitée non pas par l'action inverse, mais par la production de faux équilibres réels.

Aux températures comprises entre τ et θ, le poids moléculaire

est constant, indépendant de la température : tous les métaux examinés nous ont présenté cette particularité.

Aux températures supérieures à θ, le poids moléculaire croît avec la température : la branche de courbe θ*b* a pu être tracée pour le zinc, le cadmium, le bismuth, le thallium et l'or, nous la trouverons également avec le tellure et le cuivre.

Le plan est ainsi partagé en trois régions : la région A de polymérisation, la région B de dépolymérisation et la région C de faux équilibres.

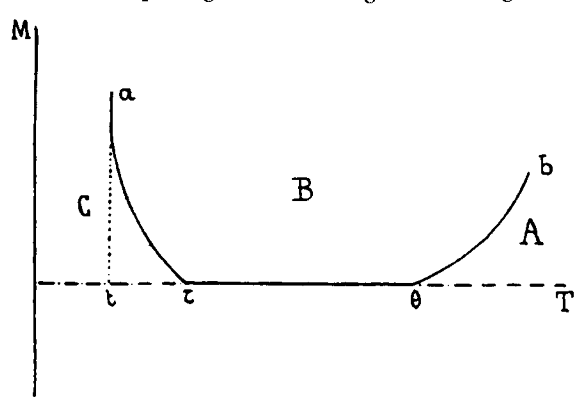


Fig. 2.

Cette histoire est très exactement celle de l'ozone, du chlorure de silicium Si^2Cl^6, de l'hydrogène silicié SiH^4, etc... et il semble bien que les variations du poids moléculaire des métaux avec la température peuvent être assimilées aux phénomènes d'équilibre qui peuvent se produire dans les systèmes homogènes. Ces faits s'expliquent très simplement en admettant que la réaction :

$$A + A + \ldots\ldots = M$$

s'accomplit avec absorption de chaleur; en d'autres termes, que ces variations du poids moléculaire des métaux sous l'influence de la température sont dues à une polymérisation atomique présentant ce caractère d'être endothermique.

(Faculté des sciences de Lille.)

N° 81. — L'absorption de la lumière violette par les substances organiques (IV); par L. MARCHLEWSKI et A. MOROZ.

(3.3.1924.)

Dans cette quatrième partie de nos recherches sur les coefficients de l'extinction des corps organiques dans la région plus réfrangible du spectre, nous nous occupons de quelques dérivés de l'hémoglobine et des chlorophylles.

Les dérivés de l'hémoglobine ont été obtenus par les méthodes

LES COEFFICIENTS

des oxyhémoglobine, hématoporphyrine, mésoporphyrine,

			Concentration	Solvent	μμ																		
					210	215	220	225	230	235	240	245	250	255	260	265	270	275	280	285	290	295	300
					$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$																		
…xyhémoglobine ….	?	1 cm	0gr,1 / 1000 cc.	L'eau			0,3110	0,1250	0,8250	0,4200	0,2500	0,1950	0,1750	0,1500	0,1250	0,0970	0,0730	0,0650	0,0620	0,0600	0,0600	0,0630	0,0730
…mine …………	$C^{34}H^{32}O^4N^4FeCl$	»	0gr,01 / 1000 cc.	Chloroforme + NH³											0,2800	0,2700	0,2550	0,2400	0,2300	0,2150	0,2050	0,2000	0,1950
…matoporphyrine ..	$C^{34}H^{34}O^4N^4(OH)^2$	»	»	Chloroforme									0,1875	0,1000	0,1300	0,1225	0,1100	0,1000	0,1000	0,1050	0,1200	0,1375	0,1600
HCl-Hématoporphyrine	$C^{34}H^{36}O^6N^4.HCl$	»	»	n/1 HCl			0,6600	0,5000	0,4225	0,3750	0,3250	0,2740	0,2150	0,1675	0,1350	0,1075	0,0850	0,0700	0,0650	0,0700	0,0800	0,0900	0,1050
…l-Mésoporphyrine	$C^{34}H^{38}O^4N^4HCl$	»	»	n/5 HCl				0,3675	0,3250	0,2800	0,2300	0,1900	0,1550	0,1230	0,1025	0,0875	0,0775	0,0740	0,0730	0,0750	0,0850	0,0950	0,1000
…hyllocyanine ……	$C^{34}H^{33}N^4O^4(OCH^3)$	»	0gr,01 / 1000 cc.	Alcool					1,1000	0,8200	0,7050	0,6100	0,5383	0,4815	0,4383	0,4050	0,3783	0,3151	0,3225	0,3065	0,2950	0,2883	0,3223
…hylloérythrine …..	?	»	0gr,01 / 1000 cc.	Chloroforme								0,2030	0,1950	0,1930	0,1950	0,2000	0,2100	0,2200	0,2375	0,2600	0,2900	0,3400	0,3675

D'EXTINCTION
hémine, phyllocyanine et phylloryéthrine

$$x = \frac{1}{d} \log \frac{1}{I_1}$$

μμ							
305	0,0830	0,1950	0,1025	0,1225	0,1170	0,3666	0,3360
310	0,0925	0,2000	0,2300	0,1440	0,1350	0,4350	0,2920
315	0,1070	0,2100	0,2050	0,1650	0,1575	0,4700	0,2975
320	0,1270	0,2220	0,2950	0,1000	0,1900	0,4940	0,3200
325	0,1450	0,2350	0,3225	0,2160	0,2320	0,5200	0,3425
330	0,1600	0,2550	0,3450	0,2375	0,2600	0,5316	0,3640
335	0,1750	0,2850	0,3675	0,2560	0,2800	0,5708	0,3800
340	0,1830	0,3160	0,3850	0,2740	0,2975	0,5083	0,3980
345	0,1900	0,3700	0,3080	0,2880	0,3000	0,5512	0,4150
350	0,2000	0,4600	0,4150	0,3000	0,3100	0,6366	0,4340
355	0,2050	0,5275	0.4500	0,3160	0,3450	0,7466	0,4550
360	0,2125	0,5675	0,5200	0,3450	0,4450	0,8333	0,4775
365	0,2200	0,5900	0,7000	0,3900	0,4975	0,9800	0,5040
370	0,2300	0,6000	0,7900	0,4700	0,5200	1,1200	0,5400
375	0,2440	0,6100	0,8500	0.5800	0,5850	1,1800	0,5750
380	0,2620	0,6350	1,0275	0,6650	0,9250	1,3072	0,6050
385	0,2900	0,6850	1,1150	0,8800	1,1425	1,3185	0,6540
390	0,3270	0,7800	1,2100	1,1050	1,3500	1,3866	0,7350
395	0,3975	1,0150	1,3500				0,8625
400	0,5000	1,1000	1,3975				1,0775
405	0,5530	1,2000	1,3500	1,5000			1,2000
410	0,6100	1,0650	1,2000	0,6750	1,0000		1,5000
415	0,6800	0,7700	0,9000	0,2800	0,4600		
420	0,6350	0,6750	0,6500	0,1740	0,2600	1.3566	
425	0,4500	0,6000	0,4175	0,1425	0,2360	1,1516	
430	0,30·0	0,4000	0,3000	0,1240	0,2200	0,8116	
435	0,2570	0,3000	0,2100	0,1100	0,2050	0,4858	1,4725
440	0,2250	0,2600	0,1600	0,1000	0,1950	0,3825	1,1000
445	0,2070	0,2450	0,1250	0,0950	0,1850	0,3350	0,5400
450	0,2030	0,2400	0,1050	0,0900	0,1790	0,3050	0,3450
455	0,1950	0,2370	0,0950	0,0850	0,1700	0,2830	0,2950
460	0,1900	0,2325	0,0950	0,0820	0,1625	0,2800	0,2850
465	0,1850	0,2250	0,1025	0,0775	0,1550	0,2700	0,2750
470	0,1800	0,2250	0,1140	0,0740	0,1475	0,2625	0,2700
475	0,1750	0,2200	0,1300	0,0700	0,1300	0,2550	0,2650
480	0,1700	0,2150	0,1475	0,0650	0,1300	0,2500	0,2600
485	0,1630	0,2100	0,1725	0,0600	0,1225	0,2450	0,2575

Oxyhémoglobine
Hémine
Hématoporphyrine
HCl-Mésoporphyrine
HCl-Hématoporphyrine

courantes; quant à l'hémine et les porphyrines, nous les devons à l'extrême obligeance de M. le professeur J. Zaleski, de Varsovie qui les a mises à notre disposition.

La phyllocyanine est un dérivé de la néochlorophylle; elle a été étudiée par Malarski et Marchlewski; sa composition est $C^{34}H^{33}N^4O^?$ (OCH^3). La phylloérythrine est un dérivé d'une chlorophylle qui se produit dans l'organisme animal; elle fut étudiée par Marchlewski; sa composition est jusqu'à présent inconnue.

Les recherches présentes confirment les observations antérieures de Tschirch et de Gamgee de même que celles qui ont été faites dans notre laboratoire, c'est-à-dire que les dérivés de l'hémoglobine et des chlorophylles produisent dans la partie plus réfrangible du spectre des absorptions caractéristiques.

Il faut remarquer que l'absorption produite par le chlorhydrate de l'hématoporphyrine en solutions très diluées peut servir à déceler la matière colorante du sang dans la médecine légale. Voilà un fait qui en est une bonne illustration. Il y a quelques années qu'on avait trouvé dans un village polonais, dans une chaumière brûlée par un incendie, deux cadavres carbonisés; examinés par les docteurs Horoszkiewicz et Olbrycht, ils ont présenté des lésions du crâne qui ont pu être produites par les poutres qui tombaient sur les cadavres du plafond de la maison enflammée, ou bien qui ont pu être la suite des coups portés à la tête de vivants avec un outil quelconque. On a trouvé à proximité des cadavres une barre de fer qui a pu être l'instrument en question. Un examen des traces de sang qu'on avait soupçonné de trouver sur la barre de fer et qu'on avait fait en se servant de méthodes courantes n'ayant pas donné de résultat démonstratif, on a appliqué la méthode suivante : La couche superficielle de la barre fut enlevée et laissée 24 heures dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Ensuite la liqueur fut diluée, filtrée et examinée au spectrographe de quartz à la lumière d'une lampe de Nernst. C'est ainsi qu'on a découvert daus ce cas à l'aide de la photographie la bande d'absorption du chlorhydrate de l'hématoporphyrine qui démontra donc l'existence de traces de sang sur la barre de fer. Le résultat de cet examen a fait que l'individu suspect a avoué son crime.

Erratum. — La valeur de la concentration du benzène qui figure dans la première partie (1) de notre travail est dix fois plus petite qu'elle n'était en réalité, ce qui provient d'une erreur.

(Institut de Chimie médicale, Université de Cracovie.)

N° 82. — Sur les sous-sels alcalino-terreux; par MM. A. GUNTZ et F. BENOIT.

(11.4.1924.)

L'étude des sous-sels des métaux alcalino-terreux a fait seulement l'objet d'un petit nombre de mémoires. Dans les travaux déjà publiés on a toujours utilisé comme métal réagissant sur un chlo-

(1) *Bull. Soc. Chim. de France* (4), 1923, t. **33**, p. 1405.

rure, bromure ou iodure, soit le calcium qui, du fait de sa préparation industrielle, constitue une matière première abondante, soit, comme l'a fait M. Guntz, le sodium pour obtenir des sous-sels doubles de formule BaX, NaX.

Le sous-iodure de calcium a été obtenu par Moissan (1) dans l'action du calcium sur son iodure et dans l'électrolyse de l'iodure de calcium fondu.

Borchers et Stockem (2), dans leur note sur la préparation du calcium par électrolyse du chlorure de calcium fondu, signalent l'obtention de cristaux rouges, auxquels ils ont attribué la formule CaCl.

En 1905, Basset (3) n'ayant pu préparer les sous-sels de calcium dans diverses conditions, a émis l'hypothèse que ces composés étaient sans doute formés d'un mélange de chlorure, d'hydrure et d'oxyde de calcium.

Enfin, en 1909, Lothar Wöhler et Rodewald (4) ont cru isoler les sous-sels purs de calcium en chauffant longtemps ce métal avec son chlorure et son fluorure et en trempant le produit de la réaction. Nous reviendrons sur ces expériences dans la suite de notre mémoire.

On ne trouve, dans la littérature chimique, aucune mention des sous-sels de strontium. Ce métal est d'ailleurs difficile à obtenir par électrolyse; Mathiessen (5) n'en a obtenu que quelques globules en électrolysant du chlorure fondu additionné d'un peu de AmCl. Borchers et Stockem (6) prétendent avoir préparé des globules fondus de strontium de 10 mm. de diamètre ayant l'aspect du plomb, mais d'après von Lengyel (7) cette électrolyse ne réussit que rarement. Il est probable que le métal ne peut se séparer de son chlorure fondu que dans des limites très étroites de température et de densité de courant, ce qui explique les divergences entre les résultats des différents expérimentateurs. En dehors de ces limites, il y a sans doute formation de sous-sels.

Par contre, dans l'action du sodium en excès sur les chlorure, bromure, iodure et fluorure de baryum, M. Guntz a obtenu et étudié les sous-sels doubles de formule BaX, NaX.

Nous avons étudié d'abord l'action du baryum et du strontium sur leurs dérivés halogénés, puis sur leurs oxydes et sulfures; nous avons ensuite mesuré la chaleur de formation de quelques-uns d'entre eux, ainsi que les conditions particulières où ces composés peuvent prendre naissance.

Les chlorures, bromures, iodures de baryum et de strontium ont été préparés à partir des sels purs du commerce. Nous en avons opéré la dessiccation dans un courant de gaz chlorhydrique, brom-

(1) Moissan, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. **18**, p. 336.
(2) *Zeit. f. Elektroch.* (8), 1902, p. 757.
(3) Bassett, *Thèse de l'Université de Nancy*, 1905.
(4) *Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **64**, p. 54.
(5) *Chem. Soc. Quart. J.* (8), 1855, p. 107.
(6) *Zeit. f. Elektroch.* (8), 1902, p. 759.
(7) *Math. Naturw. Ber. Ungarn.* (14), 1898, p. 180.

hydrique ou iodhydrique. Le dosage du métal et de l'halogène a permis dans chaque cas de contrôler la pureté du produit.

Pour les fluorures nous sommes partis de produits commerciaux suffisamment purs.

Oxyde de baryum. — L'emploi de la baryte comme matière première dans la préparation du baryum nous a conduit à chercher un procédé de préparation de cet oxyde pur en assez grande quantité.

Nous avons rejeté la baryte anhydre du commerce, dont un échantillon nous a donné l'analyse suivante :

BaO	74,7
$BaCO^3$	7,85
$Ba(OH^2)$	12,45
SiO^2	4,7

Les méthodes de préparation indiquées dans la littérature chimique, ou bien ne permettent que d'opérer sur des quantités trop faibles (dissociation de $Ba(OH)^2$) ou bien nécessitent des températures trop élevées (dissociation du carbonate).

La baryte dont nous nous sommes servis était obtenue par l'action de la chaleur et du vide sur le bioxyde de baryum commercial. On part de BaO^2 titrant 93,5 0/0 de bioxyde, le reste étant formé d'un peu de BaO et de $Ba(OH)^2$, ainsi que d'une trace de $BaCO^3$. Ce mélange est placé dans un tube en terre entre deux tampons d'amiante. Le tube en terre est lui-même placé à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé électriquement et dans lequel on fait le vide. Il faut chauffer lentement jusque vers 750° à 800° pour éviter les projections de bioxyde par la vapeur d'eau et par l'oxygène dégagés, puis porter la température jusqu'à 1000° et la maintenir jusqu'à cessation du dégagement gazeux.

On obtient par ce procédé une baryte parfaitement anhydre, bien compacte et très pure, environ 900 gr. par opération.

La baryte ainsi préparée est complètement soluble dans l'eau et dans HCl étendu ; elle est exempte de BaO^2. Le dosage alcalimétrique et celui de Ba à l'état de $BaSO^4$ nous ont donné une teneur moyenne de 99,6 0/0 de BaO.

Oxyde de strontium. — On peut préparer la strontiane à partir de $SrO.9H^2O$, obtenu lui-même en faisant cristalliser, à l'abri de l'air, la solution saturée à chaud. Cet hydrate précipité en petites paillettes est recueilli rapidement pour éviter la carbonatation. On dessèche ensuite progressivement, comme l'indique M. de Forcrand (*C. R.*, t. **147**, p. 165). Cette méthode est assez longue : en enlevant la dernière molécule d'eau, le produit fond et déborde de la nacelle, ce qui provoque le plus souvent la rupture du tube. Il faut chauffer très longtemps pour déshydrater complètement $Sr(OH^2)$, et, quelles que soient les précautions prises, la strontiane obtenue est toujours légèrement carbonatée (jusqu'à 2 et 3 0/0 de $SrCO^3$).

Dans ces conditions, il nous a semblé préférable de calciner dans un courant d'hydrogène pur et sec vers 1350-1400°, du carbonate

pur, obtenu par double décomposition entre CO^3K^2 et $Sr(NO^3)^2$. On le chauffe dans une nacelle en nickel placée dans un tube de porcelaine Bayeux, tant que l'hydrogène sortant contient CO^2: 3 heures suffisent à 1375° pour dissocier 50 gr. de carbonate.

La strontiane ainsi obtenue est très blanche et très pure, rigoureusement exempte de carbonate. On y a dosé l'alcalinité et le strontium en $SrCO^3$. Les deux résultats sont concordants et donnent une teneur moyenne de 99,56 0/0 de SrO.

Sulfures de baryum et de strontium. — Les sulfures de baryum et de strontium ont été préparés par la méthode de Sabatier (*Annales* (5), t. **22,** p. 9, 1881) en faisant agir sur le carbonate correspondant, d'abord H^2S au rouge, puis l'hydrogène, qui ramène les polysulfures formés à l'état de sulfures.

Les différents essais que nous avons tentés, pour obtenir les monosulfures tout à fait purs, nous ont amené à modifier légèrement cette méthode. Nous opérons sur 30 à 40 gr. de carbonate; avec cette quantité, il est nécessaire de faire passer le courant H^2S pendant environ 4 heures, puis l'hydrogène pendant 1 h. 1/2 à la température de 1050°; on laisse refroidir dans un courant d'hydrogène.

On obtient ainsi des sulfures blancs ou légèrement gris, purs et rigoureusement exempts de carbonate, sulfate ou polysulfure.

Préparation du baryum et du strontium.

La facile préparation du baryum et du strontium par l'action de l'aluminium sur leurs oxydes, nous a permis d'entreprendre l'étude de leur sous-sels.

Nous sommes arrivés, en augmentant les proportions du tube de fer où se produit la réaction et en chauffant de 4 à 5 heures à 1300° à préparer jusqu'à 50 gr. de baryum ou 30 gr. de strontium dans une journée. On ne peut dépasser la température de 1300°, car si les tubes de porcelaine Bayeux vernissés intérieurement, de 35 mm. de diamètre intérieur résistent encore au vide à 1350° et même accidentellement à 1400°, on ne peut, avec la dimension supérieure (50 mm. de diamètre), dépasser 1300°, car le tube s'aplatit. Or, à cette température, la tension de dissociation du sous-oxyde formé est assez faible; on a donc intérêt à utiliser un appareil plus petit et à opérer à plus haute température.

Nous utilisons des tubes de fer de 30 mm. de diamètre extérieur, $1^{mm},5$ d'épaisseur et 20 cm. de longueur, remplis d'un mélange de 120 gr. de baryte anhydre et pure et de 18 gr. d'aluminium en petits grains, pur et notamment exempt de zinc. Le tube froid étant placé à $2^{cm},5$ de l'ouverture. Dans la préparation du strontium, on emploie 100 gr. de strontiane du commerce, dont la pureté est suffisante et 20 gr. d'aluminium. Nous avons employé l'appareil décrit autrefois par l'un de nous (*Ann. Chim. Phys.*, t. **10,** p. 439, 1907).

Le tube est chauffé dans un four à baguettes de carborundum à 1300-1340° pendant 5 heures; on obtient ainsi 50 gr. de baryum ou 30 gr. de strontium. Ces gros fragments sont toujours demi-fondus à leur extrémité, malgré la réfrigération énergique du tube froid.

Lorsque l'on veut obtenir un métal pur et bien cristallisé se fragmentant facilement, il est nécessaire de le redistiller dans un petit tube de fer (diamètre : 22 mm., longueur : 12 mm.) chauffé pendant 1 h. 1/2 à 1050° pour une dizaine de grammes.

Dans la plupart des cas, nous avons utilisé le métal obtenu tel quel, sa pureté étant grandement suffisante et dépassant toujours 98,5 0/0; celle du métal redistillé étant supérieure ou égale à 99,5 0/0.

Nous avons quelquefois remplacé, dans la préparation de ces métaux, l'aluminium par le silicium, introduit sous forme de ferro à 90 0/0; nous avons obtenu, par ce procédé, notamment un échantillon de baryum titrant 97,8 de métal, mais qui contenait une assez forte proportion de silicium.

Préparation des sous-sels.

Pour éviter la volatilisation du métal à haute température, nous l'avons chauffé dans une atmosphère de gaz inerte avec l'un de ses sels.

Le gaz employé était l'argon, tous les autres, sauf l'hélium et les gaz rares, étant absorbés par les métaux alcalino-terreux chauffés. L'argon utilisé a été préparé en faisant passer le produit industriel, contenant environ 10 0/0 d'azote, dans deux tubes de porcelaine chauffés vers 900° et contenant un mélange de magnésium en poudre et de calcium en tournure.

L'argon ainsi obtenu est conservé dans un gazomètre pouvant en contenir une quarantaine de litres; il est pur, car dans tous les produits préparés nous n'avons trouvé que des traces d'azote.

Dans nos expériences, nous avons utilisé le chauffage électrique par baguettes de carborundum; cet appareil se chauffe et se refroidit très rapidement; cette propriété abrège notablement la durée des opérations.

La réaction se fait dans un tube de porcelaine fermé à un bout et relié par son extrémité ouverte à un robinet à trois voies conduisant à la trompe à mercure et à un réservoir d'argon, constitué par un flacon de 4 litres environ. Sur cet appareil sont soudés trois tubes, allant, l'un à un manomètre, l'autre à un tube laboratoire par l'intermédiaire d'un tube desséchant contenant P^2O^5, le troisième à un appareil permettant de récupérer la plus grande partie de l'argon utilisé dans chaque opération. On perd environ 15 cc. d'argon par opération.

Le métal et le sel dont on veut obtenir la combinaison sont chauffés vers 1000° pendant 1/2 heure dans une nacelle en fer, tous les autres métaux argent, platine ou nickel étant plus ou moins fortement attaqués par le baryum ou le strontium fondus.

La pression de l'argon dans l'appareil est maintenue entre 60 et 70 cm. de mercure; la température de 900° est suffisante pour les iodures, pour les fluorures, les oxydes et les sulfures, nous avons chauffé entre 1000° et 1150° pendant 1 heure.

Même à cette température, la volatilisation du métal est négligeable avec une pression de 60 cm. de mercure d'argon. Toutefois,

nous avons remarqué, pour le strontium, une tendance beaucoup plus grande à se volatiliser.

Les mélanges de métal et de sel ont été faits en ajoutant en général 10 0/0 de métal en surplus de la quantité théorique nécessaire à la préparation du sous-sel.

Tous les produits obtenus étaient fondus et d'apparence homogène; observés au microscope on n'y voit point de métal libre, l'excès de métal restant adhérent au fond de la nacelle par suite de sa plus grande densité. La masse fondue est détachée en tapant à coups de marteau sur le fond de la nacelle renversée; l'excès de métal reste adhérent.

Ces composés ont sensiblement le même aspect; ils sont brun foncé; les composés du baryum sont cependant violets lorsqu'ils sont pulvérisés. Aucun ne présente le phénomène de la phosphorescence ou de la fluorescence.

Ils sont tous décomposés par l'eau et par les acides étendus en donnant de l'hydrogène, suivant la réaction :

$$2BaCl + 2H^2O = BaCl^2 + Ba(OH)^2 + H^2$$

L'analyse en est faite en faisant les quatre déterminations suivantes :

1° Mesure au nitromètre de l'hydrogène dégagé;
2° Dosage de l'alcalinité;
3° Dosage de l'halogène (méthode argentimétrique);
4° Dosage du métal (en $BaSO^4$ ou en $SrCO^3$).

1° *Action du baryum sur son chlorure.* — Poids de baryum : 4gr,48; poids de chlorure : 6gr,60.

On chauffe rapidement à 1050° pendant 15 minutes. Pression de l'argon dans l'appareil : 50 cm. de mercure.

Produit fondu homogène brun; excès de baryum adhérent au fond de la nacelle.

Analyse. — Essai au nitromètre : BaCl 0/0, 57,9. — Alcalinité : BaCl 0/0, 56,8; Ba 0/0, 73,21; Cl 0/0, 26,53, teneurs qui correspondent à 55,4 0/0 de BaCl. — Moyenne : 56,7 0/0.

Plusieurs essais, recommencés sur $BaCl^2$ et Ba en élevant la température jusqu'à 1150° et chauffant pendant 2 h. 1/2, ont donné des résultats sensiblement identiques, soit une teneur en sous-sel variant de 55,0 à 61,3 0/0.

Nous avons également augmenté la quantité de baryum (jusqu'à deux fois la quantité théorique) sans arriver à dépasser ces limites.

Toutes les expériences suivantes ont été faites en double au moins; même en faisant varier les proportions de métal et de sel en présence, nous avons toujours obtenu des résultats sensiblement identiques.

Pensant que la présence d'un excès de chlorure alcalin stabiliserait le sous-sel formé en donnant des sous-sels doubles de formule analogue à ceux préparés par M. Guntz (*Bull. Soc. chim.*, t. **29**, p. 490, 1903 et *C. R.*, t. **136**, p. 749, 1903), nous avons fait réagir vers 800-850° dans une atmosphère d'argon pendant 30 min., du baryum sur le mélange BaCl + KCl; nous avons constaté qu'il

y avait simplement déplacement du potassium, plus volatil par le baryum. Cette réaction est d'ailleurs semblable à celle utilisée par M. Hackspill dans la préparation des métaux alcalins, mais en prenant au lieu de baryum, le calcium, métal industriel. Comme nous avions mis un excès de baryum, il est resté dans la nacelle du chlorure de baryum, mélangée d'un peu de sous-sel, BaCl; le potassium s'était condensé sur les parties froides du tube.

Le mode opératoire et la méthode analytique restant les mêmes dans le cas des sous-fluorure, bromure et iodure de baryum, nous nous bornerons à indiquer la proportion moyenne de sous-sel obtenu dans chacun de ces cas :

1°. Sous-fluorure de baryum : BaF 0/0......	44.0
2°. Sous-chlorure de baryum : BaCl 0/0.....	56.7
3°. Sous-bromure de baryum : BaBr 0/0....	67.1
4°. Sous-iodure de baryum : BaI 0/0...... ..	71.8

D'après ces expériences et ces analyses, on voit qu'il y a une décroissance très nette de la proportion de sous-sel obtenu en passant de l'iodure au fluorure; elle passe en effet de 71,8 0/0 à 44,0 0/0. On voit donc déjà l'importance du poids atomique de l'halogène dans la formation de ces sous-sels.

L'étude de l'action du strontium sur ses composés halogénés va nous en donner une nouvelle confirmation.

Préparation des sous-sels de strontium.

1° Action du strontium sur son chlorure. Poids du strontium : 3gr,19. Poids de chlorure : 5gr,75.

On chauffe 30 minutes à 1000°; pression de l'argon, 50 cm. de mercure.

Le produit fondu brun qui se trouve dans la nacelle s'en détache facilement, il renferme une grande quantité de strontium qui n'a pas réagi et est attaqué rapidement par l'eau et les acides étendus.

Analyse. — 1° Nitromètre : SrCl 0/0, 20,0. — 2° Alcalinité : SrCl 0/0, 22,3. — 3° Dosage des éléments : Sr 0/0, 58,31; Cl, 41,32, d'où SrCl : 21,8. Moyenne : 21,35 0/0.

L'action du strontium sur ses fluorure, bromure et iodure a donné les résultats suivants :

	0/0
1°. Sous-fluorure de strontium..........	17.5
2°. Sous-chlorure de strontium.........	21.35
3°. Sous-bromure de strontium..........	31.9
4°. Sous-iodure de strontium............	35.15

On voit ici, comme pour le baryum, que la proportion de sous-sel formé croît lorsque le poids atomique de l'halogène augmente, puisque l'on passe de 17,5 0/0 de SrF à 35,15 0/0 de SrI, c'est-à-dire environ le double; le rapport de croissance est beaucoup plus élevé que pour le baryum, mais la différence des 0/0 des sous-sels formés entre le fluorure et l'iodure est sensiblement la même pour les deux métaux.

Remarquons en outre la faible différence existant entre les sous-bromure et sous-iodure; cette analogie sera encore mise en évidence plus loin (catalyse par le cuivre et par l'argent).

On peut se demander si les corps ainsi préparés sont réellement des sous-sels L'hypothèse que les sous-sels ne sont que des solutions solides n'est pas d'accord avec nos déterminations calorimétriques, car l'action d'un atome gramme de Ba réagissant sur une molécule de $BaCl^2$ dégage plus de 16 calories.

Une autre supposition a été émise par Bassett (Thèses de l'Université de Nancy, 1905); en étudiant l'action du calcium sur son chlorure et sur son iodure, il a obtenu des corps fondus bruns, analogues aux sous-sels de baryum et de strontium.

De ses analyses (notamment l'essai au nitromètre et le dosage du calcium) et des déterminations calorimétriques sur ces composés, l'ont amené à penser qu'ils étaient formés d'un mélange de $CaCl^2$, de CaO et de CaH^2, d'après la réaction :

$$Ca + H^2O = CaO + CaH^2$$

l'eau provenant de ce que les sels de calcium et surtout l'iodure sont très hygroscopiques.

Nous avons repris les expériences de Bassett, relatives à l'action du calcium sur son chlorure et sur son iodure; elles nous ont donné des résultats identiques aux siens; quand on opère avec des sels imparfaitement desséchés, on obtient toujours de l'hydrure et de la chaux; mais des essais tentés avec des sels séchés avec de nombreuses précautions et exempts de toute alcalinité montrent que le calcium ne donne que de très petites quantités de sous-sel.

Ainsi, l'action du calcium sur son chlorure pendant 1/2 heure à 1000°, ne nous a donné que 7,5 0/0 de sous-chlorure; avec l'iodure dans les mêmes conditions, on atteint 12 0/0.

La question de savoir si l'on a affaire à un mélange d'hydrure et d'oxyde, ou si l'on est vraiment en présence d'un sous-sel, ne peut être résolue par les méthodes analytiques ordinaires, puisque, ni le dosage de l'alcalinité, ni la mesure de l'hydrogène dégagé au nitromètre, ni le dosage du métal et de l'halogène ne permettent une certitude.

En effet, soit d'une part, le mélange CaO, CaH^2, $CaCl^2$ et, d'autre part, $CaCl + CaCl^2$.

Admettons que nous ayons au nitromètre un dégagement d'hydrogène correspondant à 10 0/0 de sous-sel, c'est-à-dire que 1 gr. de ce produit dégagera 14cc,7 d'hydrogène sec à 0° et sous 760 mm.

Si l'on a affaire au mélange $CaCl^2 + CaO + CaH^2$, ces deux derniers en quantité équimoléculaire, ce dégagement correspondra à 1,38 0/0 d'hydrure c'est-à-dire à 1,84 0/0 de chaux.

On peut donc avoir, d'une part, le mélange $CaCl^2$ 90 0/0, CaCl 10 0/0 ou $CaCl^2$ 95,78 0/0, CaH^2 1,38 0/0, CaO 1,84 0/0.

Calculons, dans les deux hypothèses, la teneur en chlore, celle en calcium et l'alcalinité du produit.

Dans le premier cas, on a : Ca 0/0, 37,69; Cl 0/0, 62,31. Dans le deuxième cas : Ca 0/0, 37,44; Cl 0/0, 61,93.

Quant à l'alcalinité, si on l'exprime en cc. de HCl $n/5$ pour 1 gr. de produit, on a employé, dans le premier cas, $6^{cc},62$ et, dans le second, $6^{cc},66$.

On voit donc qu'on ne peut tirer aucune conclusion, et cela d'autant moins qu'on peut très bien, en partant d'un sel imparfaitement desséché, avoir du sous-sel à côté d'un mélange d'hydrure et d'oxyde.

Bassett a essayé de résoudre le problème par des déterminations calorimétriques qui ont donné des conclusions favorables au deuxième cas, c'est-à-dire au mélange hydrure + oxyde. Or, comme on ignore la chaleur de formation du sous-sel, le doute peut subsister. En admettant les chiffres de Bassett et en faisant le calcul, en prenant une chaleur de dissolution de CaCl dans HCl étendu à peu près équivalente à celle des sous-sels de baryum et de strontium, on trouve aussi des écarts très faibles ne permettant pas de conclure en faveur de l'une ou de l'autre hypothèse.

Pour tourner la difficulté, nous avons recherché l'action de NH^3 liquide sur les sous-sels de baryum et de strontium finement pulvérisés; il n'y a pas de réaction dans le cas d'un mélange d'hydrure et d'oxyde, tandis que le sous-sel est décomposé en donnant d'abord l'ammonium bleu correspondant. Si on transforme ensuite l'ammonium en amidure, un essai au nitromètre permet alors de doser l'hydrure, puisque l'amidure se dissout dans HCl étendu sans aucun dégagement gazeux.

Le mode operatoire est le suivant :

1 gr. de produit finement et rapidement pulvérisé est placé dans un tube en U à robinets rodés qu'on refroidit en y faisant arriver un courant de NH^3 bien sec.

L'ammoniac réagit d'abord sur le sel en excès en donnant, par exemple, dans le cas du chlorure de baryum, la combinaison $BaCl^2 + 8NH^3$, puis si l'on refroidit encore, on voit le produit devenir mordoré, par suite de la formation de baryum-ammonium :

$$2BaCl + 14NH^3 = Ba,6NH^3 + BaCl^2,8NH^3$$

Il y a deux cas à distinguer : si l'on veut se borner à faire un essai qualitatif, on refroidit vers $-50°$; l'ammoniac se condense et donne un liquide dont la teinte bleue caractéristique est l'indice de la présence d'un sous-sel.

Lorsqu'on veut faire un essai quantitatif, il faut avoir soin de ne pas descendre au-dessous de $-30°$, parce que, comme nous l'avons montré dans une étude sur les amidures, on a, mais dans ce cas seulement, la réaction :

$$Ba(NH^3)^6 = Ba(NH^2)^2 + 4NH^3 + H^2$$

si l'ammonium est dissous dans l'ammoniac au-dessous de $-30°$, H^2 à l'état naissant, qui se produit dans la formation d'amidure, réagit sur l'ammonium restant, suivant :

$$Ba(NH^3)^6 + H^2 = 6NH^3 + BaH^2$$

Dans la préparation de l'amidure de strontium (1), on obtient dans ce cas jusqu'à 30 0/0 d'hydrure, tandis que si la température est telle qu'il ne se forme pas d'ammoniac liquide, par ex. à — 30°, cette teneur en hydrure tombe à 2 0/0 et peut même devenir nulle.

En appliquant la méthode aux chlorures et iodures de baryum, strontium et calcium, nous avons trouvé des teneurs en hydrure variant de 2,4 à 4,70 0/0, ces teneurs s'expliquant par la difficulté d'avoir des sels parfaitement anhydres, surtout lorsqu'ils sont aussi déliquescents que les iodures alcalino-terreux.

Un autre procédé, permettant de différencier les sous-sels d'un mélange d'hydrure et d'oxyde, consiste à les placer dans un tube plein d'hydrogène ou d'azote sec et de constater l'absorption du gaz par chauffage.

Les réactions qui se passent sont les suivantes :

$$2BaCl + H^2 = BaH^2 + BaCl^2$$
$$6BaCl + N^2 = Ba^3N^2 + 3BaCl^2 ,$$

Des échantillons de sous-chlorures de baryum et de strontium, traités dans ces conditions, et sur lesquels on a fait le dosage au nitromètre avant et après, ont donné les résultats ci-dessous.

L'absorption de l'hydrogène commence à 300° et devient rapide vers 500°; en maintenant la température environ 1/2 heure à 600°, l'absorption est terminée.

1° Sous-chlorure de baryum. Volume dégagé par 1 gramme avant traitement par H² : 35cc,1 correspondant à 56,0 0/0 de sous-sel.

Volume dégagé par 1 gramme après action de H² : 67cc,9, alors que théoriquement le volume dégagé devrait être le double, soit 70cc,2, si l'on néglige la faible augmentation de poids due à H² fixé;

2° Sous-chlorure de strontium. Volume dégagé par 1 gramme avant traitement, 19cc,2 correspondant à 21,0 0/0 de sous-sel.

Après traitement, 1 gr. dégage 35cc,6 au lieu de 38cc,4, les écarts entre les chiffres théoriques et les nombres trouvés s'expliquent par ce fait que les sous-sels contiennent toujours un peu d'hydrure et aussi parce que la transformation des dernières traces de sous-sel en hydrure est difficile.

Avec l'azote, nous nous sommes bornés à des essais qualitatifs, car son absorption est très lente, comme nous l'avons montré, M. Guntz et moi, dans un récent mémoire *(loc. cit.)*.

Nous avons constaté une absorption de ce gaz vers 400° et, dans le produit obtenu, nous avons caractérisé l'azoture par la formation de NH³ sous l'action de l'eau et des acides étendus.

Action du baryum et du strontium sur leurs oxydes et leurs sulfures.

1° *Action du baryum sur son oxyde.* — Poids de baryum : 3gr,39; poids de baryte : 3g,5.

On chauffe 1 heure à 1150°; pression de l'argon, 72 cm. de mercure.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 1923, t. 20, p. 1.

La nacelle contient un produit rouge brun fondu, qui, pulvérisé, prend une coloration violette. Il est vraisemblable que ce composé se forme comme intermédiaire dans la préparation du baryum suivant les réactions :

$$6BaO + 3Al = Al^2O^3 + 3Ba^2O$$
$$Ba^2O = Ba + BaO$$

Dans cette préparation, le produit qui se trouve dans le tube de fer ne fond jamais, quoique la température atteigne 1350-1375° : cela tient à ce que le sous-oxyde formé est intimement mêlé à l'alumine ou plutôt à l'aluminate de baryte, infusible dans ces conditions. Pour l'analyse, on ne peut faire que l'essai au nitromètre et le dosage du métal; le dosage de l'alcalinité est beaucoup trop imprécis à cause de la trop faible différence de poids entre 2BaO et Ba^2O; une erreur de 0cc,1 de HCl $n/5$ peut amener une erreur de 10 0/0 dans la teneur en Ba^2O du produit.

Analyse. — 1° Essai au nitromètre : Ba^2O 0/0, 78,1. — 2° Dosage de Ba : Ba 0/0, 93,51; d'où Ba^2O 0/0, 76,9. Moyenne : 77,65. — 2° *Action du baryum sur son sulfure.* — Poids de baryum : 4gr,85. — Poids de sulfure : 5gr,60.

Chauffage 1 heure à 1,150°; pression de l'argon, 70 cm. Le produit est fondu et d'aspect identique à celui des autres sous-sels, il ne reste que très peu de baryum libre dans la nacelle; le produit s'en détache difficilement; pourtant nous n'y avons pas constaté la présence de fer.

Le dosage de l'hydrogène dégagé est fait sur la cuve à mercure, en en faisant passer un poids connu dans un tube contenant HCl dilué; l'attaque se produit avec dégagement de H^2 et H^2S; on fait ensuite passer un fragment de KOH qui neutralise HCl en excès absorbe H^2S. La mesure d'hydrogène restant, on donne la teneur en sous-sel d'après la réaction :

$$Ba^2S + 4HCl = 2BaCl^2 + H^2 + H^2S$$

Analyse. — 1° Essai au nitromètre : Ba^2S 0/0, 77,2; 2° dosage du baryum : Ba, 87,4, d'où Ba^2S 0/0, 76,2; moyenne : 76,7.

Action du strontium sur son oxyde et son sulfure. — La réaction donne des produits analogues à ceux du baryum. Les analyses ont donné les résultats suivants : Sr^2O 0/0, 71,7; Sr^2S 0/0, 65,70.

Nous voyons qu'ici nous ne pouvons tirer de conclusions bien certaines. On remarque toutefois que la proportion de sous-sel est fortement augmentée pour le strontium.

Donc, dans le cas de la deuxième famille des métalloïdes ni le métal, ni l'élément qui lui est combiné ne semblent différer beaucoup l'un de l'autre; la teneur moyenne en sous-sel se maintient aux environs de 70 0/0.

Déterminations calorimétriques.

L'étude de la chaleur de formation de quelques-uns des sous-sels que nous venons d'étudier va nous permettre de décider la consti-

tution de ces composés. En effet, dans le cas des solutions solides la chaleur de formation est relativement faible, en général inférieure à 5 calories, tandis qu'elle est beaucoup plus grande dans le cas de véritables combinaisons.

Nous avons opéré sur les sous-chlorures et les sous-oxydes de baryum et de strontium. Ces sels ont été dissous dans HCl $2n/5$ en tenant compte dans chaque cas de la densité et de la chaleur spécifique de la solution que nous avons admise égales respectivement à 1,007 et 0,976 d'après les formules de Marignac et de Thomsen. Nous admettons également que la valeur en eau du centimètre cube ne varie pas par dissolution du produit, ce qui est sensiblement exact.

On emploie un calorimètre en platine de 600 cc., contenant 500 cc. de HCl $2n/5$. L'expérience se fait en projetant directement le sel dans l'acide étendu sans prendre de précautions speciales pour le dégagement de l'hydrogène à cause de la lenteur assez grande de la dissolution: il est même nécessaire, dans certains cas, de l'activer, soit en pulvérisant le sous-sel au préalable, soit en l'écrasant dans la solution au moyen d'un écraseur en platine.

Après chaque détermination, on dose dans le liquide calorimétrique : 1° l'acidité restante, ce qui permet d'avoir l'alcalinité du produit; 2° le metal à l'état de $BaSO^4$ ou de $SrCO^3$. Ces dosages, permettent de calculer la teneur en sous-sel de l'échantillon employé, celle-ci pouvant varier légèrement d'un fragment à l'autre.

Nous avons mesuré à part la chaleur de dissolution de $BaCl^2$ et de $SrCl^2$ anhydres dans HCl à la même concentration; nous les avons trouvées égales respectivement à + 0,96 et + 10,12 calories.

Comme contrôle, nous avons dissous $BaCl^2$ anhydre dans l'eau; nous avons trouvé $1^{cal},92$ à la température de 15°. Berthelot pour la même chaleur de dissolution, a donné exactement le même chiffre à 15° et pour une même dilution.

Pour SrO et BaO, nous avons admis les chiffres donnés par M. de Forcrand (*C. R.*, t. **146**, p. 217 et t. **147**, p. 165). En retranchant les calories dégagées par la dissolution du chlorure ou de l'oxyde coexistant avec le sous-sel, ou obtient facilement la chaleur de dissolution dans HCl étendu d'une molécule de sous-sel.

Voici les résultats obtenus à la température de 15° :

1° Sous-chlorure de baryum :

$$BaCl^2 \text{ sol.} + Ba \text{ sol.} = 2BaCl \text{ sol.} + 16^{cal},5$$
$$2Ba \text{ sol.} + 2Cl \text{ sol.} = 2BaCl \text{ sol.} + 220^{cal},8$$

2° Sous-chlorure de strontium :

$$SrCl^2 \text{ sol} + Sr \text{ sol.} = 2SrCl \text{ sol.} + 14^{cal},6$$
$$2Sr \text{ sol.} + 2Cl \text{ gaz} = 212^{cal},2$$

3° Sous-oxyde de baryum :

$$BaO \text{ sol.} + Ba \text{ sol.} = Ba^2O \text{ sol.} + 15^{cal},5$$
$$2Ba \text{ sol.} + O \text{ gaz} = Ba^2O \text{ sol.} + 149^{cal},5$$

4° Sous-oxyde de strontium :

$$SrO\ sol. + Sr\ sol. = Sr^2O\ sol. + 12^{cal},7$$
$$2Sr\ sol. + O\ gaz = Sr^2O\ sol. + 154^{cal},5$$

Conclusions relatives à ces déterminations.

Ces essais nous montrent :

1° Que la reaction du baryum ou du strontium sur leurs sels est exothermique et égale dans le cas des chlorures et des oxydes à 15 calories environ. Elle est plus grande pour les composés du baryum que pour ceux du strontium, ce qui concorde avec la plus grande stabilite des premiers.

Il est vraisemblable, pour la même raison, que la chaleur de réaction des metaux sur leurs iodures doit être plus grande que la chaleur de reaction sur leurs chlorures;

2° Puisque la réaction de Ba sur un de ses sels est exothermique, la chaleur dégagée dans l'action du premier atome de chlore sur le métal sera notablement supérieure à celle dégagee par le deuxième atome.

On a en effet :

$$Ba\ sol. + Cl\ gaz = BaCl\ sol. + 110^{cal},4$$
$$BaCl\ sol. + Cl\ gaz = BaCl^2\ sol. + 93^{cal},9$$

Essais tentés pour obtenir des sous-sels purs.

A la suite des expériences de Wöhler et Rodewald (*Zeit. anorg. Ch.*, 1909, t. **61**, p. 54) qui ont obtenu des sous-sels de calcium, en trempant le produit de la réaction du calcium sur l'une de ses combinaisons halogénées, nous avons cherché à préparer des sous-sels de baryum purs, en opérant dans les mêmes conditions.

Pour ces essais, nous avons employé des creusets en fer avec un bouchon également en fer, vissé ou s'ajustant à frottement dur sur le creuset. La principale difficulté est d'avoir des creusets bien étanches; ceci est une condition *sine qua non* pour plusieurs raisons :

1° Pour que le métal porté à haute température ne distille pas au dehors;

2° Pour que, lors de la trempe, l'eau ne rentre pas dans le creuset où existe le vide, et où, au contact du sous-sel fondu, elle peut provoquer une explosion.

En employant un creuset en fer analogue à celui utilisé par Wöhler et Rodewald, c'est-à-dire avec une pièce de fermeture cône obturant l'ouverture à la façon d'un pointeau, nous sommes arrivés à une étanchéité à peu près satisfaisante.

Dans le creuset, on place d'abord le chlorure, puis le métal; celui-ci, plus dense, se rassemble, lorsqu'il fond, dans le bas du creuset et est obligé pour cela de filtrer à travers le chlorure, ce qui donne un contact plus intime.

Le creuset, chauffé dans un bain de chlorure de calcium fondu, ou mieux dans un mélange fusible vers 850° de chlorure de baryum et de fluorure de calcium, y est maintenu environ 2 heures, à la température de 1050 à 1100°.

On retire alors le creuset au moyen d'une pince en fer et on le plonge brusquement dans l'eau froide, en agitant fortement, pour éviter la caléfaction : des essais de trempe dans CO^2 solide ou dans l'acétone refroidie à — 60° par de la neige carbonique, nous ont donné de mauvais résultats à cause de la gaine gazeuse qui entoure le creuset et le protège contre le refroidissement.

Dans la trempe à l'eau, on risque d'avoir une rentrée suivie d'une explosion, comme cela nous est arrivé à deux reprises. Nous avons employé, en définitive, soit la trempe au bain d'alliage F. à 100°, soit le refroidissement dû à un jet violent de CO^2 ou d'azote se détendant d'une bombe. Dans ces conditions, on atteint, en moins d'une minute, la température de 250° suffisante pour maintenir l'équilibre obtenu à haute température.

Voici les analyses de deux échantillons préparés dans ces conditions, l'un dans l'action du baryum sur chlorure, l'autre dans celle du strontium, également sur son chlorure :

1° Action du baryum sur son chlorure. — Poids de baryum : 8gr,4 ; poids de chlorure : 10gr,7 (poids théorique : 12 gr.).

On chauffe à 1100° pendant 3 heures : trempe dans un courant de CO^2 ; refroidissement complet en 5 minutes.

Analyse du produit. — L'alcalinité correspond à 57,6 0/0 de BaCl. L'essai au nitromètre a donné 62,0 0/0, à cause d'une petite quantité de baryum restant adhérente au parois du creuset et mélangée au sous-sel. Un rapide examen microscopique nous a permis de constater l'absence de baryum réparti uniformément dans la masse ;

2° Action du strontium sur son chlorure. — Poids de strontium : 4gr,7 ; poids de chlorure de strontium : 7gr,7 (poids théorique : 8gr,5).

On chauffe 2 heures à 1,050°, puis 1/2 heure à 1100° ; finalement on trempe dans un violent courant d'azote : à l'ouverture on constate qu'une forte proportion de strontium, rassemblée dans le fond du creuset, n'a pas réagi : après un temps de chauffe aussi long et des agitations répétées, on pouvait supposer cependant que l'équilibre serait établi. L'analyse ci-dessous montre qu'il n'y a qu'une faible augmentation de la quantité de sous-sel formé.

Analyse. — Alcalinité : SrCl 0/0, 22,2 ; essai au nitromètre : SrCl 0/0, 25,5 ; moyenne : 23,3, au lieu de 20 0/0 obtenus par chauffage et refroidissement lent dans l'argon.

Pensant arriver à l'équilibre, c'est-à-dire à une teneur plus grande en sous-sel, en laissant le métal plus longtemps en présence de son chlorure, nous avons tenté des expériences qui ont duré 6 heures. Dans l'une d'elles le creuset est resté 5 heures à 1050-1100° et 1 heure à 1,150°, puis a été trempé dans un violent courant de CO^2.

L'analyse nous a donné. — Alcalinité : SrCl 0/0, 21,3 ; essai au nitromètre : SrCl 0/0, 21,95 ; moyenne : 21,6 0/0.

Les résultats obtenus nous ont semblé concluants, aussi nous n'avons pas continué ces expériences difficiles à réaliser.

En effet, vers 1100°, les sels qui servent de bain fument très abondamment en dégageant de l'acide chlorhydrique et attaquent les creusets de terre qui se brisent quelquefois au cours d'une opération.

De plus, le sel dans lequel on chauffe le creuset, forme très souvent un joint hermétique qui en empêche l'ouverture; il est d'ailleurs très difficile de détacher le sous-sel fondu, des parois du creuset; on est obligé d'employer le ciseau et, dans cette opération, une partie du produit se pulvérise et s'altère notablement; on doit analyser seulement les gros fragments, lorsqu'on peut en détacher.

Nous avons essayé d'expliquer pourquoi la trempe n'augmente pas la teneur en sous-sel.

D'après Wöhler et Rodewald, on a l'équilibre suivant :

$$CaCl^2 + Ca \rightleftarrows 2CaCl$$

équilibre, qui, d'après ces auteurs, se déplacerait de gauche à droite par une élévation de température.

Pour pouvoir comparer d'un point de vue thermochimique, le calcium avec les deux autres métaux, nous avons mesuré la chaleur de dissolution de CaCl dans HCl étendu. Deux essais concordants sur un échantillon de sous-sel contenant 8,2 0/0 de CaCl nous ont donné, toutes corrections faites $+ 0^{cal},956$ pour la chaleur de dissolution de 1 gr. de CaCl dans HCl $2n/5$, soit pour 2 CaCl, c'est-à-dire 151 gr., $+ 144^{cal},5$; ce chiffre donne, en se servant des mêmes cycles que pour le baryum et pour le strontium :

$$Ca \text{ sol.} + CaCl^2 \text{ sol.} = 2CaCl \text{ sol.} + 2^{cal},7$$

On se rend compte aussitôt de l'écart considérable à ce point de vue, entre le calcium et les deux autres métaux.

La réaction du calcium sur son chlorure étant très peu exothermique à la température ordinaire, devient sans doute endothermique vers 1000° et la loi du déplacement de l'équilibre permet d'expliquer la formation d'une plus grande quantité de CaCl, et cela d'autant plus que la température est plus élevée.

Pour le baryum et le strontium, au contraire, pour lesquels cette réaction dégage $16^{cal},5$ et $14^{cal},6$ à la température ordinaire, elle est beaucoup plus faiblement endothermique que celle du calcium, ou peut-être encore exothermique aux températures élevées et la même loi de déplacement de l'équilibre permet encore de voir pourquoi on ne peut augmenter la teneur en sous-sel.

Catalyse de la réaction par les métaux.

Au cours de ces essais, nous avons introduit une fois involontairement du cuivre dans nos creusets, lors de l'action du strontium sur son chlorure. Nous avons alors constaté une teneur en sous-sel beaucoup plus élevée que dans les autres essais. Nous avons alors recommencé nos expériences dans l'argon et nous sommes arrivés à des résultats suffisamment intéressants pour être signalés.

C'est ainsi que nous avons obtenu, dans l'action du strontium sur son chlorure, 46 à 48 0/0 de sous-chlorure au lieu de 20 0/0 environ sans catalyseur.

Des essais tentés sur le baryum et son chlorure, nous ont donné 89,8 0/0 de sous-sel, au lieu de 56 0/0 lorsqu'il n'y a pas de catalyseur.

Nous avons appliqué la méthode au calcium et à son chlorure mais l'action semble moins efficace que pour les deux autres métaux ; la teneur en sous-sel passe seulement de 8,2 0/0 à 13,8 0/0.

Le cuivre joue bien dans cette réaction le rôle de catalyseur puisque des essais tentés avec des quantités croissantes (jusqu'à 10 0/0 du poids total) n'ont pas donné des teneurs en sous-sels différentes.

Tous ces essais, ainsi que les suivants, ont été faits en employant $0^{gr},2$ de catalyseur environ : le chauffage s'est toujours fait dans les mêmes conditions, c'est-à-dire une durée de 20 à 30 minutes à 1000°, sous une pression d'argon de 60 à 65 cm de mercure.

Nous avons recherché comment se faisait la répartition du cuivre dans la masse, nous n'en avons trouvé que de très faibles quantités dans le sous-sel fondu ; la majeure partie se trouve dans le métal qui n'a pas réagi. Il en existe pourtant à l'état constant dans le sous-sel ; quand on le traite par l'eau, il précipite sous forme de petits flocons noirs ou bruns, sans doute formés d'un mélange d'oxyde et d'oxydule.

Quant à celui contenu dans le métal, il doit exister à l'état de combinaison, car le traitement par l'eau de l'alliage brillant donne de la baryte hydratée et de l'oxyde de cuivre noir ; la même chose a lieu dans le cas du strontium et du calcium.

C'est sans doute grâce aux traces qui existent dans le sous-sel que se produit le phénomène de catalyse : nous ne pouvons en donner d'explication.

Nous avions pensé que, puisque le cuivre augmentait considérablement la teneur en sous-chlorure, il en serait de même pour le sous-iodure et que, par exemple, pour le baryum on pourrait avoir 100 0/0 de sous-iodure.

Des essais tentés dans ce sens ont donné des résultats exactement contraires de ce que nous avions prévu.

Le cuivre diminue la teneur en sous-iodure. C'est ainsi que, dans l'action du baryum sur son iodure, nous obtenons seulement 57,9 0/0 de sous-sel, alors que sans le cuivre, on en a 71,8. Avec l'iodure de strontium on constate le même phénomène, on obtient 15,9 0/0 seulement de sous-iodure, au lieu de 35,16.

Nous n'avons pas trouvé non plus la cause de ces divergences.

Nous avons essayé aussi l'action du cuivre sur la formation des sous-bromures ; on pouvait prévoir *à priori* qu'elle serait intermédiaire entre son action sur les chlorures et celle sur les iodures ; il en est bien ainsi, mais le sous-bromure ayant plus de ressemblance avec le sous-iodure qu'avec le sous-chlorure, l'action du cuivre est, dans ce cas encore, retardatrice.

C'est ainsi que, dans une expérience où l'on a fait réagir du

strontium sur son bromure, on a obtenu 23 0/0 de sous-sel au lieu de 31 dans les conditions normales.

Nous avons enfin remplacé le cuivre par l'argent; dans ces conditions, la teneur en sous-chlorure augmente un peu; elle passe de 20 0/0 à 28,8 pour le sous-sel de strontium.

Par contre, avec les iodures, l'action de l'argent abaisse considérablement la teneur en sous-sel; l'action du baryum sur son iodure a donné 30,3 0/0 de sous-sel au lieu de 71,8; celle du strontium sur son iodure 13,2 0/0 seulement, au lieu de 35,15 dans les conditions normales.

Nous continuons l'étude de ces faits dont nous ne pouvons donner encore aucune interprétation.

Essais d'électrolyse des chlorures de baryum et de strontium solides.

Après avoir étudié les conditions de formation des sous-sels de baryum et de strontium, il nous a semblé bon d'essayer la préparation de ces métaux par électrolyse quoique de nombreux essais aient déjà été faits dans ce sens par Bunsen, Mathiessen, von Leugyel, Borchers et Stockem et Limb.

De toutes ces expériences, il ressort que si Mathiessen puis ensuite Borchers et Stockem ont pu préparer quelques globules de strontium, les autres auteurs ont franchement echoué dans leurs tentatives de préparation du baryum et du strontium.

Tous ont opéré, soit sur les chlorures purs, soit avec des mélanges de fluorures comme l'a fait Limb, soit encore comme Mathiessen avec un mélange de $SrCl^2$ et NH^4Cl.

Mais, dans tous les cas, ils ont opéré avec des sels fondus.

Dans ces conditions, il est difficile d'empêcher le métal éventuellement formé de réagir sur le sel qui l'environne.

On se heurte d'ailleurs à des difficultés d'un autre genre, que nous signalerons plus loin.

Les essais suivants sont basés sur le fait que les chlorures de baryum et de strontium, qui ne sont pas conducteurs de l'électricité à froid, le deviennent, à une température que nous n'avons pas mesurée exactement, mais qui est comprise entre 550 et 600°.

Le passage du courant donne un dégagement de chlore à l'anode. On pouvait donc penser *à priori* qu'il se formerait du métal à la cathode et qu'il resterait isolé, ne réagissant pas sur le chlorure solide.

Le dispositif expérimental est le suivant : nous utilisons comme récipients des creusets de magnésie ferrugineuse de 8 mm. d'épaisseur, 10 cm. de hauteur et 3 cm. de diamètre interieur. Le fond est percé, à la mèche, d'un trou de 4 mm. permettant, à frottement dur, le passage d'une tige de fer se terminant par une pointe très effilée, pour pouvoir augmenter la densité de courant à la cathode.

On fond, au chalumeau, le chlorure et on le coule rapidement dans le creuset, chauffé au préalable pour éviter le refroidissement trop rapide du sel; on y plonge alors, à une profondeur de 4 mm., une tige de graphite servant d'anode et on établit le courant. Le

dégagement de chlore à l'anode est assez irrégulier; l'intensité doit varier dans de faibles limites : en effet, si elle est trop forte, l'effet Joule est trop considérable et le sel fond, tout au moins entre les deux électrodes; si elle est trop faible, l'effet Joule n'est pas suffisant; le sel se refroidit trop et le courant ne passe plus. Une intensité de 3 à 5 ampères sous 15 volts nous a donné de bons résultats et nous avons pu marcher 3 heures de suite, sous ce régime, de façon satisfaisante.

Nous avons constaté qu'il faut, au début, un voltage assez élevé (environ 45 volts) pour avoir nue intensité de 3,5 ampères, ce voltage baisse d'ailleurs assez rapidement à 12-15 volts et se maintient à peu près constant pendant toute la durée de l'expérience.

Au bout d'une heure ou deux de fonctionnement, on arrête le courant et l'on laisse refroidir dans un siccateur où on fait le vide. On retire l'anode en graphite en la cassant au besoin, le chlorure se détache d'un bloc, parce qu'il n'adhère pas au creuset de magnésie, et aussi parce qu'il éprouve une forte contraction en se solidifiant. Si on casse ce bloc de chlorure avec précautions, on constate qu'il est formé de deux parties :

1° Une zone annulaire et extérieure, la plus importante constituée par le sel primitif;

2° Une partie interne, soit cylindrique, soit renflée en son milieu en forme de fuseau, qui part de l'extrémité de la cathode et qui va parfois jusqu'à l'anode.

Cette zone est de couleur plus foncée que le sel; elle dégage de l'hydrogène au contact de l'eau et des acides étendus ; dans l'eau, elle donne une solution alcaline qui se carbonate à l'air; elle colore l'ammoniac liquide en bleu. Regardée à l'œil nu ou au microscope, elle paraît cristalline et homogène; nous avons répété une douzaine de fois cette expérience en diminuant le plus possible la surface de la cathode pour y augmenter la densité de courant; jamais nous n'avons pu déceler le moindre globule métallique.

Quant à la composition de cette partie centrale, nous l'avons déterminée par l'essai au nitromètre et le dosage de l'alcalinité ; nous avons eu au maximum 11 0/0 de sous-sel; dans la plupart des cas, cette teneur tombe de 5 à 8 0/0 tant pour le chlorure de baryum que pour celui de strontium.

Si on essaye de poursuivre plus longtemps l'opération, la zone de sous-chlorure s'étend latéralement, mais la teneur en sous-sel n'augmente pas. Au bout de deux ou trois opérations, ou même après une seule, si on la prolonge trop longtemps, le creuset de magnésie se brise et n'est plus utilisable. Devant le peu de succès de cette méthode, nous sommes revenus à l'électrolyse des chlorures fondus.

Nous avons d'abord essayé le creuset de cuivre refroidi utilisé par Muthmann pour la préparation des métaux des terres rares et notamment du cérium, par électrolyse de leurs chlorures fondus (*Lieb. Ann.*, t. **320**, p. 231-268), mais le point de fusion trop élevé des chlorures de baryum et de strontium n'en permet pas l'emploi ; lorsqu'on y verse des sels fondus au préalable, ils se solidifient

immédiatement au contact des électrodes, empêchant le passage du courant.

Nous avons utilisé des creusets de quartz ou de porcelaine. Ces récipients ne peuvent servir qu'une fois, car ils se brisent presque toujours au refroidissement, même si l'on coule au préalable le chlorure fondu.

On fond le sel au chalumeau à gaz et oxygène, ce qui permet d'abréger l'opération. Nous avons essayé plusieurs dispositifs.

L'anode est toujours constituée par un bâton carré de graphite de 1 cm. de côté. Ce graphite, très pur, nous a déjà servi à la préparation du lithium par électrolyse. Calciné au moufle, il laisse très peu de cendres (moins de 1 0/0).

La cathode est faite d'une tige cylindrique en fer de 8 mm. de diamètre, dont l'extrémité est effilée pour augmenter la densité de courant. Pour empêcher le métal éventuellement formé de diffuser dans le bain, nous avons entouré la cathode, soit d'un tube de porcelaine, ou d'alumine protégé intérieurement par une tôle de nickel pour éviter l'attaque par le métal, soit d'un creuset de magnésie renversé et percé d'un trou dans le fond, permettant le passage de la cathode.

Dans toutes nos expériences, nous nous sommes heurtés à une difficulté qui nous avait déjà arrêtés lors de la préparation du lithium. Au cours de celle-ci, lorsque l'on électrolyse le mélange eutectique $LiCl + KCl$, la température du bain fondu dépasse rarement 450° (point de fusion de l'eutectique : 360°). En cherchant à préparer récemment du lithium pur, exempt de potassium, nous fûmes amenés à électrolyser soit $LiBr$ fondu, soit un mélange de $LiCl + LiBr$. Dans ces conditions, la température du bain atteint facilement 550 ou 600°; on remarque régulièrement, qu'au bout de 15 à 20 minutes, surtout si la température dépasse 800°, l'anode de graphite se recouvre d'une couche résistante qui s'oppose au passage du courant; il est alors nécessaire de prendre une nouvelle anode; on peut la régénérer soit par action de l'eau, soit par un simple grattage au couteau. Ce fait a déjà été constaté lors de l'électrolyse de la soude fondue; au bout de 10 heures environ, les anodes de graphite devenaient impropres à l'électrolyse; on y remédiait en les changeant toutes les 2 heures.

D'après certains auteurs, notamment Arndt et Wilner (*D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 3025 à 3029), ce fait serait dû à un dépôt de traces de silice sur les charbons. L'enduit très faible regardé au microscope, n'offre rien de particulier; il forme une couche mince, grisâtre, continue, présentant parfois quelques lamelles cristallines; l'eau à l'ébullition, plus lentement à froid, l'enlève sans la dissoudre. Nous n'avons pu en recueillir que des traces insuffisantes pour l'analyse. Il est d'ailleurs improbable que cette couche soit formée de silice, puisque sa production peut avoir lieu dans la soude fondue.

Le graphite redevient alors apte à électrolyser 2 ou 3 minutes vers 1000°, puis l'intensité tombe brusquement presqu'à 0. Nous avions pensé que l'addition de fluorure au bain empêcherait la

formation de cet enduit s'il était constitué par de la silice. Il se forme encore dans ces conditions.

Au cours de ces électrolyses, et pendant la courte période où le courant peut passer, nous n'avons jamais constaté de dégagement de chlore à l'anode dans le cas de $BaCl^2$ ou de $BaCl^2 + BaF^2$. On observe seulement un mouvement continu du sel fondu entre l'anode et la cathode. Le chlorure analysé n'est que très peu alcalin et ne donne lieu, au contact de l'eau, à aucun dégagement gazeux, même aux environs de la cathode.

Pour le strontium, au contraire, on a un dégagement de chlore très net; jamais, toutefois, nous n'avons constaté la présence de métal libre à la cathode, même avec une densité de courant de 200 ampères par cm^2. Nous y avons trouvé de façon constante un peu de sous-chlorure, mais en quantité très faible, à cause de la durée très réduite du passage du courant. Cependant, au cours d'une opération, le tube de porcelaine entourant la cathode s'est brisé et nous avons eu projection de globules fondus, qui ont brûlé à l'air avec une flamme rouge.

En définitive, la préparation du baryum par électrolyse nous semble impossible, celle du strontium très difficile. Par conséquent, la méthode de choix de préparation de ces deux métaux reste celle que nous avons utilisée et qui donne, quoique un peu longue, des rendements très satisfaisants.

Conclusions.

Dans ce travail, nous avons montré :

1° Que l'action du baryum et du strontium sur leurs chlorures, bromures, iodures, fluorures, oxydes et sulfures donne des sous-sels; nous n'avons pas pu les préparer à l'état pur, mais nous avons observé un fait intéressant : la teneur en sous-sel croît avec le poids atomique du métal et avec le poids atomique de l'élément uni au métal, tout au moins dans la famille des halogènes. Nous avons montré que ces sous-sels n'étaient pas des mélanges de chlorure, d'hydrure et d'oxyde, mais de véritables combinaisons;

2° Que la réaction du baryum et du strontium sur leurs sels se fait avec un dégagement de chaleur suffisant pour exclure l'hypothèse d'une solution solide du métal dans son sel;

3° Que la trempe d'un mélange de métal et de chlorure n'augmente pas la teneur en sous-chlorure; nous en avons donné une explication d'un point de vue thermochimique;

4° Que la présence du cuivre et de l'argent augmente la teneur en sous-chlorure, mais diminue la quantité de sous-iodure formé : nous n'avons pas trouvé d'explication de ce phénomène, qui semble purement catalytique;

5° Que l'électrolyse des chlorures fondus ne permet pas d'obtenir le baryum; on peut, semble-t-il, obtenir du strontium, mais très difficilement; enfin que l'action du courant électrique sur les chlorures solides de baryum et de strontium chauffés à 600°, donne lieu, autour de la cathode, à la production de sous-chlorure de ces métaux; la teneur en sous-sel ne dépasse pas 11 0/0 dans le cas le plus favorable.

N° 83. — Étude statique des équilibres de réduction par l'hydrogène des chlorures et bromures de nickel et de cobalt. IIe partie (1); par M. G. CRUT.

(14.3.1924.)

I. — Essais sur l'étude cinétique des vitesses de réaction du système $NiCl^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2HCl$.

Introduction. — L'étude de l'équilibre statique de ce système à l'aide du tube siphon a montré que la diffusion des gaz dans cet appareil était très lente. Dans une expérience faite spécialement à cet effet, on a recouvert le ménisque mercuriel d'un centimètre cube d'eau et effectué la réaction en chauffant à 445°, on a été surpris de constater que l'équilibre de réduction pendant 2 heures fonctionnait normalement comme s'il n'y avait pas d'eau dans le tube, ce n'est qu'au bout de ce laps de temps, qu'en vertu de la diffusion dans la grande branche du tube-siphon du gaz chlorhydrique produit au cours de la réaction, que l'on a constaté une diminution de volume du gaz relativement considérable, par suite de la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau à la surface du ménisque mercuriel.

Pour obvier à cette diffusion trop lente du gaz chlorhydrique dans l'appareil précédent et étudier de plus près les vitesses de réaction, nous avons adopté un tout autre appareil. Dans ce nouveau dispositif on s'est appliqué à rendre la diffusion aussi rapide que possible au sein de l'atmosphère gazeuse, en entourant la zone réactionnelle de la quasi-totalité de la masse gazeuse, renfermée dans une boule à dimension restreinte et en portant le tout à la température de la réaction.

Considérations préliminaires. — Avant d'aborder ce travail, nous avons soumis à l'examen microscopique le nickel obtenu par réduction du chlorure à l'aide d'un courant d'hydrogène à 450°. Or, on constate que ce métal affecte la contexture d'un tissu spongieux dont la trame est formée de grains d'apparence cubique relativement gros. Ceux-ci se montrent de plus en plus rapprochés (au cours de la réduction) dans les lamelles à aspect micacé du chlorure de nickel dont ils dérivent *in situ*. D'un autre côté, fait intéressant, le chlorure du nickel, du fait de son état cristallin ne retient pas sensiblement les gaz, ceci est important, car toutes les déterminations qui vont suivre reposant sur des variations de volume, il était indispensable de s'assurer qu'il n'y avait ni absorption, ni dissolution de gaz au cours de la réaction. Pour éviter toutes traces d'eau, une préparation spéciale du métal réduit était nécessaire. C'est la méconnaissance de ce fait, qui a été la cause d'un certain nombre d'insuccès dans les expériences entreprises et exigeant dans le cas de la chloruration une lougue durée pour leur réalisation totale. Pour obvier à cette difficulté, le nickel réduit fut placé (avant tout essai d'expérience) dans l'appareil même où il

(1) Voir ce *Bulletin*, p. 550.

devait être étudié, puis chauffé durant 72 heures consécutives à 450° en présence d'hydrogène sec (ce qui assurait en même temps la réduction des dernières traces de NiO pouvant exister dans Ni). L'extraction du gaz hydrogène fut ensuite pratiquée par le vide à cette même température, puis remplacé à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux sec introduit à deux ou trois reprises différentes en faisant le vide avec une trompe à mercure entre chaque rentrée de ce gaz, de cette façon on avait pratiquement purgé l'appareil d'hydrogène. Toutes ces opérations ont précédé les expériences de vitesses de chloruration ci-dessous sans que jamais le nickel ainsi traité n'ait été un seul instant au contact de l'air.

Les recherches entreprises dans cette étude ont eu pour but :

a) La détermination de la vitesse de réduction de l'hydrogène sur le chlorure de nickel;

b) La détermination de la vitesse de chloruration du gaz chlorhydrique sur le nickel.

Dispositif expérimental.

L'appareil employé est celui représenté (*fig.* 11): il est en verre pyrex complètement soudé. Il se compose essentiellement d'un tube capillaire E en forme de siphon, comprenant d'une part une petite branche terminée par une boule A de 90 cc. de capacité environ, renfermant le gaz et la substance à étudier, cette dernière étant placée dans une petite coupelle, d'autre part une grande branche verticale F, se prolongeant inférieurement par un tube manométrique G de gros diamètre et en forme d'U. Celui-ci rempli de mercure à l'aide d'une ampoule I, peut permettre d'augmenter la pression dans l'appareil à boule et de maintenir constant le volume du gaz lors des accroissements de volume survenant au cours de la réaction. Un point de repère F indique d'ailleurs la hauteur à laquelle le mercure dans la partie capillaire du tube manométrique doit être maintenue. Dans le cas d'une diminution de volume, le mercure tendant à s'élever au-dessus de F sera ramené à ce point en provoquant l'écoulement de ce liquide par le robinet inférieur du tube en U. A l'aide de cette double manœuvre, il est donc possible de maintenir le volume constant pendant toute la durée de la réaction.

Un gros ballon B, placé concentriquement autour de la boule A et fermé à sa partie supérieure par un large bouchon, renferme une substance à point d'ébullition fixe, permettant ainsi d'effectuer l'opération à une température constante bien déterminée, de plus pour éviter le rayonnement extérieur, le ballon B est protégé par plusieurs enveloppes de toile d'amiante et enfin mis à l'abri des courants d'air de la salle par un grand cadre d'amiante placé à 10 cc. du ballon et qui l'entoure complètement sur toutes ses faces. L'ébullition du liquide est maintenue très active à l'aide d'un large bec Méker O (*fig.* 12).

Si l'on veut abaisser le point d'ébullition du liquide, il suffit d'établir une certaine dépression dans le ballon, à cet effet la tubulure de celui-ci est réunie à une soupape à mercure M' communi-

quant avec une trompe à mercure, la hauteur de la tige pénétrant dans le mercure du tube M' règle la dépression existante dans le ballon B et par conséquent la température correspondante.

La capacité du tube capillaire E allant du point de repère F à la boule A est d'environ 1 cc., ce volume est très petit par rapport à celui de cette dernière et la cause d'erreur apportée par cette partie

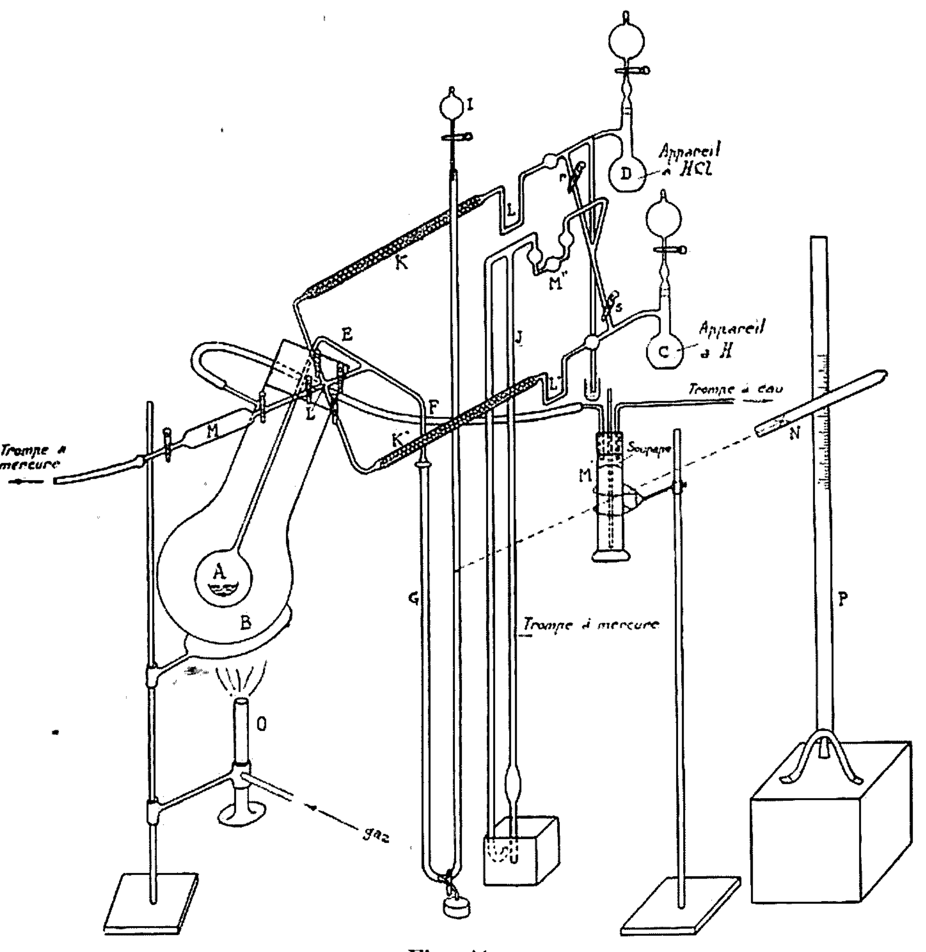


Fig. 11.

effilée où la diffusion s'établit lentement est pratiquement négligeable. Cet appareil est réuni par le milieu de la partie horizontale et capillaire E du tube siphon à un jeu de quatre robinets L permettant de communiquer avec :

a) Le tube à boule A;
b) L'appareil producteur de gaz chlorhydrique D;
c) L'appareil producteur d'hydrogène C;
d) Un tube réservoir à prélèvement M.

Les deux appareils générateurs à gaz sont suivis de tubes dessé-

chants en U, L et L' à ponce sulfurique et de tubes horizontaux d'un mètre de long renfermant des billes de verre plongées dans de l'anhydride phosphorique.

Toute la manœuvre de l'appareil est commandée à l'aide d'une trompe à mercure (sur le trajet de laquelle pour la protéger contre l'émission de vapeur d'eau) est interposé un petit barboteur à acide sulfurique M'' permettant de plus d'apprécier la vitesse du gaz extrait : deux robinets *r* et *s* permettent de mettre la trompe en

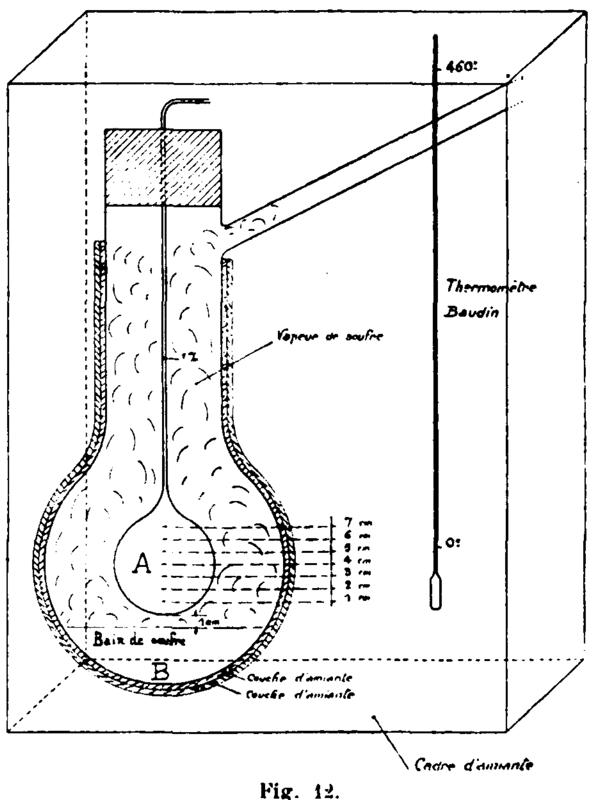


Fig. 12.

communication soit avec l'appareil D, soit avec l'appareil C et d'y effectuer le vide.

Grâce à ce dispositif et à l'aide du jeu de robinets L on peut faire le vide à la fois dans l'appareil générateur du gaz à utiliser et dans la boule réaction A destinée à le recevoir, on provoque ensuite un léger dégagement de gaz de l'appareil générateur vers l'appareil à boule; on refait le vide et on recommence deux ou trois fois cette opération. Dans ces conditions, on parvient à éliminer les dernières traces du gaz étranger pour remplir finalement la boule A du gaz à étudier sous une pression que l'on détermine par le tube manométrique G. On peut accélérer considérablement la manœuvre en

s'aidant de la deuxième trompe à mercure réunie au tube réservoir M.

Tout l'appareil étant en verre pyrex soudé sans aucun joint de caoutchouc, on peut obtenir des vides très poussés, ce qui permet ainsi d'opérer avec des gaz secs et purs et d'apporter plus de précision à cette étude.

II. — Essais sur la détermination de la vitesse de réduction de l'hydrogène sur le chlorure de nickel

$$NiCl^2 + H^2 \rightarrow Ni + 2HCl.$$

La boule A de l'appareil (*fig.* 11) renfermait du nickel, 3 gr. en partie chloruré, 0gr,20 par une série d'expériences de chloruration précédente, le nickel réduit ayant été préalablement soumis à un long traitement à l'hydrogène ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus; ces précautions prises, de l'hydrogène pur provenant de l'appareil C fut envoyé dans la boule A, qui fut chargé sous une pression initiale d'environ 300 mm. La masse gazeuse toute entière fut ensuite portée à la température de 430°, obtenue par un bain d'ébullition de soufre sous pression réduite. Les résultats obtenus par la méthode des variations de pression furent les suivants :

θ	Temps en minutes	Concentrations en HCl 0/0
430°	0	0
	1	35.16
	2.30	47.4
	4.30	51.3
	7.30	55
	12.30	56.7

A l'équilibre un prélèvement fut opéré à l'aide du tube réservoir et l'acide chlorhydrique gazeux fut dosé par titrimétrie. On a trouvé

$$C\ 0/0\ HCl = \frac{16.16}{27.82} = 58.3.$$

Les résultats obtenus par la méthode des variations de pressions quoique un peu faibles, sont satisfaisants vue la rapidité avec laquelle l'expérience a eu lieu.

On voit de suite que la réaction pour cette température est très rapide et que, en 12,5 minutes, l'équilibre est atteint (la diffusion étant particulièrement rapide dans cet appareil, alors que dans un tube-siphon, la même réaction exige 8 heures environ à cette température). Pour vérifier quelle serait l'allure de la vitesse de réduction à température plus basse, une autre expérience fut entreprise pour $\theta = 357°$, point d'ébullition du mercure.

Voici les chiffres trouvés en HCl 0/0 par cette même méthode.

θ	Temps en minutes	Concentrations en HCl 0/0
357°	0	0
	1	12.14
	2	17.24
	4	22.60
	7	24.40
	12	26.02
	17	26.59
	22	26.72

Un prélèvement opéré à l'équilibre donne :

$$C\ 0/0\ HCl = \frac{4.32}{17.30} = 24.9\ 0/0$$

Nous n'avons pas entrepris dans le but de vérifier la loi d'action de masses, de mettre en équation un phénomène aussi complexe

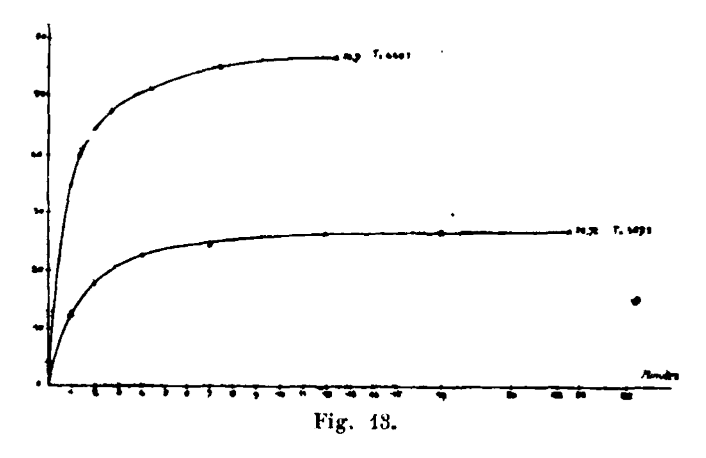


Fig. 13.

se passant en milieu hétérogène entre quatre constituants, dont deux solides et deux gazeux, où les divers facteurs déterminant des vitesses de réaction sont loin d'être parfaitement connus.

Tout d'abord, malgré tout le soin que nous avons apporté pour rendre la diffusion des gaz dans notre appareil aussi rapide que possible, elle n'est pas instantanée, elle intervient donc comme action retardatrice dans la vitesse de réduction du système étudié, car la concentration gazeuse en acide chlorhydrique plus grande au voisinage du nickel réduit que dans le reste de la masse gazeuse, augmente la vitesse de réaction de ce gaz.

D'autre part, le mode de préparation des solides permettant l'obtention d'une substance plus finement divisée, multipliant sa surface d'attaque, accélère sa vitesse de réaction. Enfin, les déterminations sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène à diverses températures pour des pressions variables à travers les métaux, sont loin d'être satisfaisantes, le phénomène global est donc des plus complexes et ce sont toutes ces raisons qui nous ont déterminés à rester dans le domaine de l'expérience. Toutefois, ce que nous pouvons affirmer d'après nos expériences, c'est qu'en augmentant la diffusion des gaz dans le système étudié, on accélère considérablement la vitesse de réduction. Ainsi, pour une température de 430° et pour une diffusion très rapide, cette vitesse (voir courbe *fig.* 13) tendrait à devenir presque infinie à l'origine. Dans nos expériences, non seulement les réactions sont accélérées par l'augmentation de température, mais la diffusion étant également plus rapide (d'après la théorie cinétique, l'agitation des molécules gazeuses augmentant avec la température) ces deux facteurs s'accordent pour accroître la vitesse de réduction.

Dans le cas du phénomène inverse ou action du gaz chlorhydrique sur le nickel réduit, nous allons constater qu'indépendamment du phénomène de la diffusion gazeuse dans l'atmosphère, d'autres phénomènes viennent se surajouter pour retarder considérablement la vitesse de chloruration.

III. — Essais sur la vitesse de chloruration du système $Ni + 2HCl \rightleftarrows NiCl^2 + H^2$.

L'étude de la vitesse de réduction de $NiCl^2$ ayant été entreprise par notre appareil, il était intéressant de la comparer avec celle de la vitesse de réaction inverse, c'est-à-dire de chloruration du nickel par l'acide chlorhydrique.

D'après les expériences statiques entreprises dans la première partie de ce travail, on savait déjà que pour la température de 445° et pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique, le pourcentage en hydrogène à l'équilibre serait inférieur à 50 0/0 de la masse gazeuse totale, hydrogène provenant de la réaction dans le sens de la chloruration. Il semblait donc logique de supposer que la vitesse de chloruration ou vitesse d'action de l'acide chlorhydrique sur le nickel équilibrerait très rapidement la vitesse de réduction en sens inverse ou action de l'hydrogène sur le chlorure de nickel. Or, d'après les résultats expérimentaux mentionnés ci-dessous à deux températures différentes, $\theta = 430°$, $\theta = 445°$, on constate que ces vitesses sont très dissemblables.

Ce sont ces résultats que nous allons exposer avec amples détails dans l'étude de la chloruration du nickel par HCl en interprétant ensuite les diverses hypothèses émises à ce sujet.

Les expériences furent entreprises à l'aide de l'appareil indiqué (*fig.* 11). La boule A renfermait 3 gr. de nickel réduit ayant été préalablement chauffé longuement dans de l'hydrogène sec. De l'acide chlorhydrique pur fut introduit en faisant le vide dans la boule, et en introduisant ce gaz à l'aide d'un robinet en communi-

cation avec l'appareil générateur C à HCl. Les résultats obtenus par la méthode des variations de pressions sont consignés dans les deux tableaux suivants :

Températures	Concentrations Hydrogène 0/0	Temps en heures	Pourcentage de l'équilibre
	5.1	13m	13.3
	8.1	28	—
	11.4	1h18	—
	15.1	2.08	39.6
	18.1	3.08	47.5
	21.1	4.08	55.3
430°	24.7	5.08	—
	27.9	6.08	—
	29.5	7.08	—
	32.9	8.08	83.7
	34.7	9.08	91.7
	36.9	10.08	—
	38.1	11.10	100.0

Températures	Concentrations Hydrogène 0/0	Temps en heures	Pourcentage de l'équilibre
	3.75	2m	11.2
	7.71	7	—
	9.02	12	—
	11.25	32	—
	14.1	1h07	42.5
	17.8	2.07	53.6
	21.1	3.13	63.5
445°	23.5	4.07	—
	25.7	5.07	—
	27.9	6.07	—
	29.5	7.07	88.8
	31.4	8.07	91.5
	32.6	9.07	—
	33.1	9.37	—
	33.2	10.07	100

A titre de vérification on s'est assuré par des prélèvements opérés lorsque l'équilibre était atteint, que les résultats trouvés étaient bien conformes à ceux obtenus plus haut.

En voici les résultats :

1re Expérience.

$\theta = 430°$ —	Volume du tube à réservoir	$59^{cc},23$
	Pression initiale	688,2
	Gaz extrait	$12^{cc},60$
	Pression finale	498,1
	Volume de HCl (titrimétrie)	$7^{cc},92$

$$\text{HCl } 0/0 = \frac{7.92}{12.60} = 62.8 \text{ d'où H } 0/0 = \mathbf{37.2}$$

Hydrogène trouvé par :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{29.76 - 10.75}{49.81} = \mathbf{38.1}$$

2e Expérience.

$\theta = 445°$,	Volume du tube à réservoir	$59^{cc},23$
	Pression initiale	748,9
	Gaz extrait	$74^{cc},00$
	Pression finale	561,7
	Volume de HCl titré $= 9^{cc},58$	

$$\text{HCl } 0/0 = \frac{9.58}{14} 68^{cc},4 \text{ d'où H } 0/0 = \mathbf{31.6}$$

Hydrogène trouvé par :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{32.67 - 13.95}{56.17} = \mathbf{33.2}$$

Les résultats trouvés par les deux méthodes sont satisfaisants.

En portant en ordonnées les concentrations en hydrogène, en abscisses les températures, on obtient les deux courbes représentées (*fig.* 14).

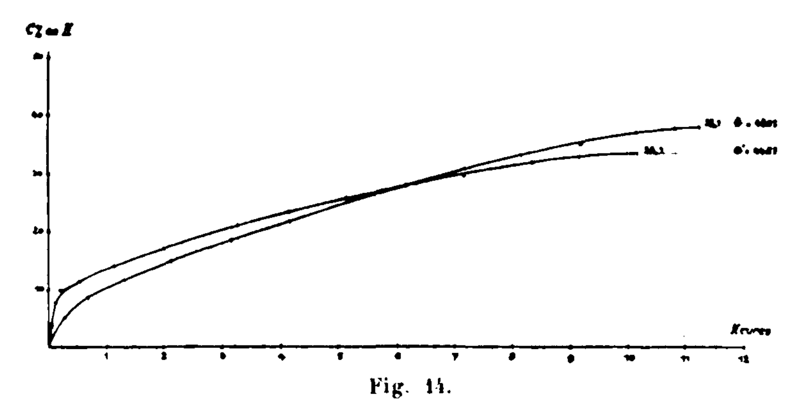


Fig. 14.

Les résultats obtenus dans l'action d'HCl sur Ni montrent que la

réaction est beaucoup moins rapide qu'en sens inverse, dans l'action de réduction de l'hydrogène sur $NiCl^2$:

Ainsi pour les températures $\theta \begin{cases} 445° \\ 430° \end{cases}$ les temps employés sont de $\begin{cases} 10^h \\ 11^h \end{cases}$

c'est-à-dire notablement supérieurs à la durée des expériences dans le sens de la réduction où pour les températures de θ :

$\begin{cases} 430° \\ 357° \end{cases}$ les temps pour atteindre l'équilibre sont de $\begin{cases} 12^{min},5 \\ 22 \end{cases}$

D'après ces expériences, il ressort de toute évidence que la vitesse de chloruration est considérablement plus faible dans l'action directe d'HCl sur Ni que celle de la réduction dans l'action inverse de H sur $NiCl^2$.

L'examen des courbes θ et θ' des vitesses de chloruration de la (*fig.* 14) indiquent qu'à la température la plus élevée, $\theta = 445°$, correspond une vitesse de chloruration la plus rapide et que, d'autre part, le temps mis dans ce cas pour parvenir à l'équilibre est plus faible et le pourcentage en hydrogène moindre. C'est ce que montre la courbe $\theta = 445°$, dont le coefficient angulaire est le plus grand à l'origine, mais qui ne tarde pas à devenir inférieur à celui de la courbe $\theta = 430°$, qui se trouve ainsi être coupée par la première passant en dessous comme l'exigent les règles du déplacement de l'équilibre.

Un problème important restait à élucider, à savoir la raison de la grande divergence existant entre la vitesse de chloruration dans l'action directe de HCl sur Ni et la vitesse de réduction ou action de l'hydrogène sur le chlorure de nickel.

Si l'on considère le système :

$$Ni + 2HCl \rightleftarrows NiCl^2 + H^2$$

En partant d'un sens de la réaction ou de l'autre, l'équilibre atteint reste le même, comme les vitesses dans les deux sens sont très différentes, il semble bien qu'une cause retardatrice intervienne inégalement dans les deux cas. Quelle en est la nature?

La première hypothèse que l'on puisse formuler, émise vraisemblablement la première fois par Boussaingault dans l'action du gaz chlorhydrique sur l'argent (1) est la formation d'une mince couche composée de lamelles pelliculaires imbriquées (aspect microscopique du nickel dans le cas d'une chloruration avancée) de chlorure de nickel qui, recouvrant partiellement le nickel réduit, en ralentit considérablement la surface d'attaque. Cependant cette hypothèse toute séduisante et pratique qu'elle soit, ne suffit pas à expliquer seule ce phénomène, attendu qu'une nouvelle expérience refaite avec du nickel partiellement chloruré par une première expérience

(1) Mémoire de l'action du gaz acide hydrochlorique sur l'argent à haute température, *Ann. de Ph. et de Ch.* (2), t. 54, p. 253.

(qui serait donc inactif d'après cette hypothèse) et retraité par du gaz chlorhydrique, redonne comme résultats graphiques un tracé d'une courbe identique à celui obtenu en partant du nickel neuf. Vitesse très grande au début qui devient très faible au bout d'un temps relativement court. C'est ainsi que les deux courbes indiquées dans cette étude, ont été obtenues en exécutant ces deux expériences consécutivement, la première pour $\theta = 430°$ avec du nickel neuf, la deuxième pour $\theta = 445°$ avec ce nickel partiellement chloruré. Or, la forme des courbes restant la même dans les deux cas, l'explication doit donc en être cherchée ailleurs, le chlorure de nickel formé ne suffisant pas seul à expliquer cette divergence dans les vitesses.

D'ailleurs, si l'on examine au microscope (grossissement 1500) de la poudre de nickel partiellement chlorurée $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ gr. de Ni} \\ 0^{gr},20 \ NiCl^2 \end{array} \right.$, on constate que si certains grains sont recouverts de lamelles de $NiCl^2$ nées sur place, par contre la masse du solide est formée de grains de nickel non attaqués. Il semble bien qu'une autre cause régit ce phénomène. On peut se demander si l'hydrogène qui se forme sur place au voisinage du nickel dans la réaction de chloruration, ne diffuse pas en partie à travers la masse du métal dont l'épaisseur est de l'ordre du micron et n'intervient pas, par suite de sa concentration élevée dans le solide et en vertu de la loi d'action de masses, comme accélérateur de la vitesse de réduction et par conséquent en ralentissant d'autant la vitesse de chloruration. Le phénomène est des plus complexes et il serait illusoire de vouloir actuellement le définir d'une façon complète, nos connaissances d'une part, sur la vitesse de diffusion des divers gaz à travers les métaux à hautes températures, sont encore trop insuffisantes et, d'autre part, la participation des divers facteurs qui interviennent au cours des réactions également trop peu définies, pour nous permettre de vérifier si la loi d'action de masses s'applique exactement à l'étude de ce système.

CONCLUSIONS.

1° Il ressort de l'étude particulière de l'équilibre de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène que ce système est réversible dans les limites de températures assez considérables.

On a pu déterminer la constante d'équilibre du système chlorure de nickel et d'hydrogène égale à 11,28 par la méthode des variations de volume et à 11,33 par la méthode des prélèvements.

On a représenté la surface d'équilibre dans l'espace correspondant à ce système particulièrement étudié ;

2° Un travail parallèle, quoique plus succinct, entrepris sur le chlorure de cobalt, nous a permis de trouver la constante d'équilibre $K = 10,90$, elle est un peu plus faible que pour le chlorure de nickel : ce dernier sel étant plus facilement réductible par l'hydrogène, sa chaleur de formation étant plus faible.

A l'étude du chlorure de cobalt, nous avons constaté au cours des réactions, des diminutions de volume anormales non remarquées avec le chlorure de nickel, la raison en doit être cherchée

dans l'extrême rapidité d'hydratation superficielle des sels de cobalt, traces d'eau qui ne sont libérées ensuite que dans le vide absolu à 300°. Par élimination de celles-ci, le phénomène devient aussi régulier que dans le cas précédent. Nous avons préféré cependant dans ce travail pour avoir plus de sécurité, étudier les équilibres de réduction du chlorure de cobalt avec l'hydrogène par la méthode des prélèvements;

3° L'étude du bromure de nickel a nécessité l'emploi d'une température un peu plus élevée que les précédentes pour l'obtention de sa réduction par l'hydrogène. L'emploi de deux températures assez éloignées a permis de déterminer à l'aide de l'équation générale des équilibres de réduction, toute une série de constantes physyque du système.

a) La constante d'équilibre $K = 12,05$;
b) La chaleur de réaction de $NiBr^2$ anhydre $Q_1 = 61^{cal},5$;
c) La chaleur de réaction du système envisagé $Q_2 = 36^{cal},9$;
d) La chaleur de dissolution de $NiBr^2$ anhydre :

$$Q_8 = 18^{cal},2$$

4° L'étude du bromure de cobalt a montré que ce corps était le plus difficilement réductible des quatre sels envisagés. Sa réduction ne commence pratiquement que vers 445°, d'où la nécessité comme pour le bromure de nickel d'employer un four électrique dans l'obtention des hautes températures. Enfin, l'hydratation excessivement rapide du sel anhydre, nous a conduit comme dans le cas du chlorure de cobalt à adopter la méthode des prélèvements.

Une étude parallèle à celle du bromure de nickel, nous a permis de déterminer :

a) La constante d'équilibre du système $K = 11,87$;
b) La chaleur de formation de $CoBr^2$ anhydre $Q_1 = 63^{cal},8$;
c) La chaleur de réaction du système envisagé $Q_2 = 39^{cal},2$;
d) La chaleur de dissolution de $CoBr^2$ anhydre $Q_3 = 17$ cal.

5° Une série de déterminations calorimétriques a été entreprise, nécessitant la préparation par voie humide de bromures de nickel et cobalt, c'est-à-dire de sels très solubles dans l'eau, en vue de la détermination de leur chaleur d'hydratation et de la vérification des résultats précédents obtenus par la méthode des équilibres.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

a) Chaleur de dissolution des deux bromures anhydres
- $CoBr^2 - Q = 18,4$
- $NiBr^2 - Q_1 = 19,9$

b) Chaleur de dissolution des deux sels hydratés
- $CoBr^2 - Q = -1,20$
- $NiBr^2 - Q_1 = 0$

c) Chaleur d'hydratation des sels anhydres
- $CoBr^2 - Q = 19^{cal},7$
- $NiBr^2 - Q_1 = 19^{cal}$

6° Dans la dernière partie de ce travail, nous avons entrepris une

série d'essais en vue de la détermination des vitesses aboutissant à l'équilibre du système :

$$NiCl^2 + H^2 \rightleftarrows Ni + 2HCl$$

à savoir. la vitesse de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène d'une part. et la vitesse de chloruration du nickel par l'acide chlorhydrique d'autre part. Les résultats trouvés uous ayant montré que les valeurs de vitesses obtenues dans ces deux cas étaient d'un ordre de grandeur très différent alors qu'elles devraient être égales à l'équilibre, nous avons été conduits à penser qu'un phénomène spécial intervenait dans le cas de la chloruration du nickel par HCl, phénomène pour lequel la vitesse de diffusion de l'hydrogène naissant à travers le métal pourrait bien avoir, par suite de sa concentration élevée dans celui-ci, un effet retardateur sur la vitesse de chloruration et cela précisément en vertu de la loi d'action de masses.

(École Polytechnique. Laboratoire de M. Berger.)

N° 84. — Sur les composés oxoniens. Recherches sur la tension relative des valences supérieures de l'oxygène dans les différentes classes des composés organiques; par M. W. TSCHELINZEFF.

(14.3.1924.)

A l'heure actuelle il n'y a plus aucun doute que les valences supérieures de l'oxygène jouent un grand rôle dans les réactions chimiques les plus variées. C'est grâce à ces valences que se forment, dans beaucoup de cas, les phases intermédiaires, constituées par des combinaisons préliminaires et instables; c'est grâce à elles aussi que se forment les complexes divers et les corps associés. Les composés oxygénés leur doivent, enfin, leur grande aptitude réactionnelle, ainsi que leur rôle de catalyseurs dans de nombreuses réactions.

Bien qu'on connaisse actuellement un très grand nombre de complexes oxoniens, on n'a pas fait de mesures de la tension relative des valences supérieures de l'oxygène, mesures qui seraient étendues d'une manière méthodique aux diverses classes de composés oxygénés et qui permettraient de nous rendre compte de la force relative de ces valences.

Nous nous trouvons devant de nombreuses questions non élucidées, par exemple celle de savoir si c'est dans la classe des alcools ou dans celle des phénols que ces valences supérieures sont plus prononcées. Nous ignorons de même lequel des deux oxygènes des éthers-sels joue un rôle dans les réactions d'addition de ces corps.

Pour pouvoir élucider ce genre de questions, il fallait avant tout trouver un réactif universel, qui donnerait facilement des complexes oxoniens avec les classes les plus variées de corps organiques. Après toute une série de recherches je me suis arrêté aux alcoolates

organomagnésiens R-O-Mg-I, et, en particulier, au composé $C^2H^5.O.MgI$. Ce corps qui s'obtient par l'action de l'alcool éthylique sur l'iodure de propylmagnésium « individuel » $C^3H^7.MgI$ en milieu benzénique, se présente sous forme d'une masse blanche et floconneuse. Il donne avec facilité des complexes oxoniens avec les composés organiques oxygénés les plus variés. Ces complexes étant insolubles dans le benzène, j'ai pu me rendre compte que les réactions d'additions sont intégrales.

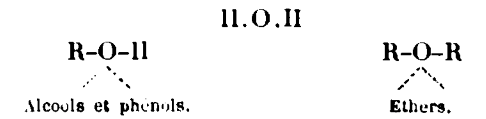
La mesure de la tension relative des valences supérieures de l'oxygène a été faite par voie calorimétrique. Je me servais d'un calorimètre de Berthelot; les composés organomagnésiens ont été fraîchement préparés pour chaque essai dans le calorimètre même. Ce dernier était constamment traversé par un courant d'hydrogène; le mélange s'effectuait à l'aide d'un agitateur mécanique en platine, animé d'un mouvement horizontal et vertical. Tous les produits employés étaient soigneusement purifiés, desséchés, distillés et contrôlés par la mesure de la densité et de l'indice de réfraction.

Les chaleurs de réactions indiquées plus loin sont données en grandes calories par molécule-gramme.

Pour modérer les réactions, j'introduisais les corps réagissants en solution dans le benzène. Il fallait, par conséquent, introduire, comme corrections, les chaleurs de dissolution des corps étudiés, dans le benzène. Elles varient entre — 0,4 et — 0,7 cal.

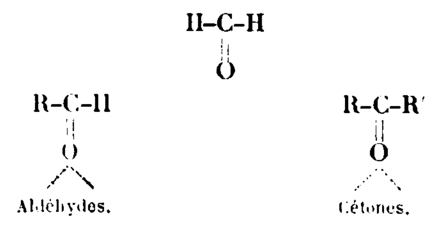
Au point de vue de l'influence qu'exercent les radicaux sur les valences supérieures de l'oxygène, tous les composés oxoniens peuvent être divisés en trois classes :

I. *Composés hydroniens*, qui dérivent de l'eau par substitution des atomes d'hydrogène par des radicaux :



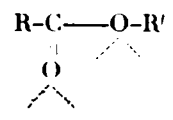
Alcools et phénols. Ethers.

II. *Composés oxoniens carbonylés*, qui dérivent de la formaldéhyde par substitution des atomes d'hydrogène par des radicaux :



Aldéhydes. Cétones.

III. *Composés oxoniens mixtes :*



On pouvait supposer, *a priori*, que l'influence des radicaux serait plus forte dans les composés hydroniens que dans les composés carbonylés. En effet, dans les premiers, le radical est directement lié à l'oxygène, tandis que dans les deuxièmes il l'est par l'intermédiaire d'un atome de carbone. L'expérience confirme pleinement cette prévision.

On ne peut évidemment pas considérer les valeurs thermochimiques obtenues comme des valeurs absolues, mais elles sont suffisantes pour se rendre compte de la valeur relative de la force des valences supérieures de l'oxygène.

Le nombre de molécules d'un composé oxygéné qui peut être fixé par une molécule de RO.MgI varie entre 1 et 3.

Dans aucun des cas étudiés, l'introduction d'une quatrième molécule n'a produit d'effet thermique.

Nous donnons dans les tableaux suivants les chaleurs dégagées par l'addition d'une, de deux et de trois molécules de composé oxygéné à une molécule de $C^2H^5.OMgI$.

I. Complexes formés avec les alcools.

1. *Alcools de la série grasse.*

a) Alcools primaires.

	Cal	Cal	Cal
$CH^3.OH$	11,60	12,15	9,82
$C^2H^5.OH$	12,78	9,15	7,70
n-$C^3H^7.OH$	11,22	5,75	4,68
iso-$C^4H^9.OH$	10,47	7,41	6,09
n-$C^4H^9.OH$	8,44	7,19	5,05
iso-$C^5H^{11}.OH$	8,26	6,08	4,40
$C^7H^{15}.OH$	9,44	6,96	4,47
$C^8H^{17}.OH$	8,74	6,41	4,56

b) Alcools secondaires.

	Cal	Cal	Cal
$C^3H^7.OH$	8,88	9,87	3,75
$C^4H^9.OH$	6,93	6,56	5,39

c) Alcools tertiaires.

	Cal	Cal	Cal
$C^4H^9.OH$	5,17	4,31	4,10
$C^5H^{11}.OH$	5,54	0	0

Ces chiffres montrent que les alcools primaires provoquent des effets thermiques plus forts que les alcools secondaires, et ces derniers des effets supérieurs à ceux des alcools tertiaires. Il faut, évidemment, comparer des alcools ayant le même poids moléculaire :

	Cal
$C^3H^7.OH$ primaire	— 11,22
$C^3H^7.OH$ secondaire	— 8,88

	Cal
$C^4H^9.OH$ primaire	— 8,44
$C^4H^9.OH$ secondaire	— 6,93
$C^4H^9.OH$ tertiaire	— 5,17
$C^5H^{11}.OH$ primaire	— 8,26
$C^5H^{11}.OH$ tertiaire	— 5,54

L'augmentation du poids du radical diminue, d'une façon générale, l'effet thermique, mais cette diminution est assez irrégulière. Le même phénomène s'observe pour l'effet thermique produit par l'addition de la 2e et 3e molécules; chez les alcools tertiaires ce dernier tend déjà vers zéro.

2. *Alcools de la série aromatique.*

a) Alcools primaires.

	Cal	Cal	Cal
C^6H^5–CH=CH–CH^2.OH	11,22	9,25	7,37
$C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^2.OH$	10,79	8,88	7,40
$C^6H^5.CH^2.OH$	9,01	7,54	6,84

b) Alcools secondaires.

	Cal	Cal	Cal
$(C^6H^5)(CH^3)CH.OH$	7,44	6,16	5,08
$(C^6H^5)^2CH.OH$	7,37	7,84	2,73

c) Alcools tertiaires.

$(C^6H^5)^3C.OH$	0	0	0

Au fur et à mesure que le radical aromatique se rapproche de l'oxhydryle, les effets thermiques diminuent; chez les alcools secondaires cette diminution est encore plus marquée. Enfin, pour l'alcool tertiaire qui contient trois groupements aromatiques, l'effet thermique tombe à zéro. Il faut toutefois remarquer que, si l'on compare des termes ayant le même poids moléculaire, les alcools aromatiques donnent des valeurs voisines de celles des alcools gras :

3. *Alcools terpéniques.*

b) Alcools secondaires.

	Cal	Cal	
d-Bornéol $C^{10}H^{17}.OH$	7,78	4,29	0
Isobornéol $C^{10}H^{17}.OH$	7,46	4,17	0
Menthol $C^{10}H^{19}.OH$	7,44	2,30	0

c) Alcool tertiaire.

Terpinéol $C^{10}H^{17}OH$	5cal,76	2cal,14

On voit qu'on retrouve chez les alcools terpéniques les mêmes régularités que dans les deux classes précédentes, avec cette différence qu'ils ne fixent pas une troisième molécule de $C^2H^5.OMgI$, ce qui est dû probablement à des raisons d'ordre stérique.

II. Complexes formés avec les phénols.

	Cal	Cal	Cal
$C^6H^5.OH$	5,06	6,38	2,74
o-$C^6H^4(CH^3)OH$	4,66	0	0
m-$C^6H^4(CH^3)OH$	4,90	3,18	2,36
p-$C^6H^4(CH^3)OH$	6,09	3,44	3,07
$C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)OH$ Thymol	4,05	1,62	0,96
$C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)OH$ Carvacrol	4,51	1,88	0,87
o-$C^6H^4.Cl.OH$	1,41	3,07	0
m-$C^6H^4.Cl.OH$	6,43	7,02	2,30
p-$C^6H^4.Cl.OH$	6,38	7,40	3,30
p-$Br.C^6H^4.OH$	5,81	6,29	3,12
2.4.6.$C^6H^2Cl^3.OH$	1,13	0,76	0
2.4.6 $C^6H^2Br^3.OH$	0,59	0	0
α-$C^{10}H^7.OH$ Naphtol	0,07	0	0
β-$C^{10}H^7.OH$ Naphtol	3,51	0,93	0

On voit que les effets thermiques produits par les phénols se rapprochent de ceux produits par les alcools tertiaires.

L'introduction de radicaux alcoylés dans le noyau n'influe que très peu sur l'effet thermique. Par contre, l'introduction d'halogènes augmente ces effets pour les dérivés para- et méta-, et les abaisse fortement pour les dérivés ortho. Les naphtols produisent des effets très faibles.

Les rapports entre les influences qu'exercent les divers radicaux sur l'effet thermique de la formation des complexes oxoniens des alcools et des phénols se rapprochent de ceux qu'a trouvés W. Ostwald pour la conductibilité électrique des acides, et N. Menchoutkine pour l'éthérification. Cette concordance m'amène à penser que ces derniers phénomènes se trouvent en rapport direct avec la force relative des valences supérieures de l'oxygène et qu'ils dépendent de la formation intermédiaire de complexes oxoniens. Ces derniers pourraient être, d'après les vues de Armstrong (1) et de A. Michael (2), constitués de la manière suivante :

```
R-COO    H          R-COO    H
     \  /                .  /
     H-O-H               R-O-H
```

L'expérience montre que certaines molécules peuvent déplacer d'autres molécules ayant formé un complexe oxonien, et cela suivant la valeur relative de l'effet thermique produit. C'est ainsi que l'alcool éthylique déplace le phénol d'après le schéma :

$$R.OMgI.3C^6H^5OH + 3C^2H^5.OH = ROMgI.3C^2H^5.OH + 3C^6H^5OH$$

avec dégagement de **15^cal,94**.

(1) Armstrong, *Chem. News*, t. **99**, p. 28, *Proc. R. Soc. Lond.*, t. **81**, p. 80, 95, 102; *Chem. News*, 1911.
(2) A. Michael, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 310.

Le calcul suivant montre que ce chiffre peut être calculé d'avance. Nous avons en effet :

		Cal
Chaleur d'addition de la 1re mol. de $C^2H^5.OH$....		— 12,78
—	2e mol. —	— 9,15
—	3e mol. —	— 7,70
	Total..........	— 29,63

		Cal
Chaleur d'addition de la 1re mol. de $C^6H^5.OH$....		— 5,06
—	2e mol. —	— 6,38
—	3e mol. —	— 2,74
	Total........ .	— 14,18

L'addition de 3 molécules de $C^2H^5.OH$ dégage, par conséquent, 29,63 — 14,18 = **15cal,45** de plus que l'addition de 3 molécules de $C^6H^5.OH$.

Nous avons, de même, pour le déplacement de l'*o*-crésol par l'alcool :

		Cal
Chaleur d'addition de la 1re mol. de crésol....		— 4,66
—	2e et 2e mol..........	— 0
	Total.........	— 4,66

Chaleur d'addition de trois mol. de $C^2H^5.OH$ — 29cal,63

Différence = 29,63 — 4,66 = **24cal,97**

L'essai donne — **24cal,09**

III. Complexes formés par les éthers-oxydes

1. *Ethers-oxydes de la série grasse.*

$C^2H^5.O.C^2H^5$.............	5,05	0	0
$C^5H^{11}.O.C^5H^{11}$...........	4,80	0	0

2. *Ethers-oxydes de la série aromatique.*

$C^6H^5.CH^2.O.C^2H^5$........	1,60	0	0
$C^6H^5.O.CH^3$..............	0	0	0
$C^6H^5.O.C^2H^5$.............	0	0	0
$C^6H^5.O.C^6H^5$.............	0	0	0
α-$C^{10}H^7.O.C^2H^5$...........	0,77	0	0
β-$C^{10}H^7.O.C^2H^5$...........	0,60	0	0

Les effets thermiques produits par les éthers-oxydes sont de beaucoup inférieurs aux effets produits par les alcools. Le remplacement de l'hydrogène oxhydrylique des alcools par un radical carboné diminue, par conséquent, la tension de valences supérieures de l'oxygène. Dans le cas des phénols, cette substitution réduit même la tension de ces valences à zéro :

$C^2H^5.OH$ — 12cal,78 $C^2H^5.O.C^2H^5$ — 5cal,05 $C^6H^5.O.C^2H^5$ — 0

L'oxygène hydronique, qui possède, dans la molécule de l'eau, des valences supplémentaires assez fortes, s'appauvrit rapidement en valences supérieures, au fur et à mesure que les atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux carbonés.

IV. Complexes formés par les cétones

1. *Cétones de la série grasse.*

	Cal	Cal	Cal
$CH^3.CO.CH^3$	17,26	5,44	5,81
$CH^3.CO.C^2H^5$	14,36	3,73	1,91
$CH^3.CO.C^3H^7$	14,84	2,60	1,33
$CH^3.CO.C^6H^{13}$	11,27	3,80	1,44

2. *Cétones de la série aromatique.*

	Cal	Cal	Cal
$C^6H^5.CO.CH^3$	15,53	2,61	1,25
$C^6H^5.CO.C^6H^5$	13,20	0,91	0

Les effets thermiques produits par les cétones montrent que l'oxygène carbonylique possède des valences supérieures plus fortes que celles de l'oxygène hydronien. Par contre, l'addition de la 2e et de la 3e molécule ne produit qu'un effet très faible.

Les radicaux aromatiques ne produisent qu'une faible dépression de l'effet thermique, contrairement à ce que nous avons vu chez les éthers-oxydes phénoliques où cette dépression est énorme.

Les essais que j'ai faits sur l'action de l'alcool sur les complexes oxoniens cétoniques m'ont montré que la première molécule de cétone n'est généralement pas déplacée par l'alcool. Par contre, la deuxième et la troisième molécules sont facilement déplacées, avec formation de complexes mixtes céto-alcooliques :

$$R.OMgI.3CH^3CO.CH^3 + 3C^2H^5OH \longrightarrow$$
$$R.OMgI.CH^3COCH^3.2C^2H^5.OH + C^2H^5.OH + 2CH^3.CO.CH^3$$

Dans les cas où la chaleur d'addition de la première molécule d'alcool dépasse celle de l'addition de la première molécule de cétone, le déplacement devient complet et il se forme des complexes alcooliques purs.

1. *Déplacement de l'acétone.*

L'action de 4 mol. de $C^2H^5.OH$ sur le complexe $ROMgI.3CH^3COCH^3$ dégage **5cal,43.**

Addition de la Ie mol. de C^2H^5OH : 12cal,78 ; IIe : 9cal,15 ; IIIe : 7cal,70.

Addition de la Ie mol. de CH^3COCH^3 : 17cal,26 ; IIe : 5cal,44 ; IIIe : 5cal,81.

Différence entre l'addition des IIes et IIIes mol. = 5cal,60

Seules la IIe et la IIIe molécules sont déplacées par l'alcool.

2. *Déplacement de l'éthylméthylcétone.*

L'action de 4 mol. de C^2H^5.OH sur le complexe dégage **11^{cal},14**. Addition de la I^e mol. de cétone : 14^{cal},36; IIe : 3^{cal},73; IIIe : 1^{cal},91. Différence entre l'addition des IIe et IIIe molécules = **11^{cal},21**. Seules la IIe et la IIIe molécules sont déplacées.

3. *Déplacement de l'hexylméthylcétone.*

L'action de 4 mol. de C^2H^5.OH sur le complexe dégage **12^{cal},72**. Addition de la I^e mol. de cétone : 11^{cal},27; IIe : 3^{cal},80; IIIe : 1^{cal},44. Différence entre l'addition des IIe et IIIe mol. = **11^{cal},61**. Toutes les trois molécules sont déplacées.

4. *Déplacement de la diphénylcétone.*

L'action de 4 mol. de C^2H^5.OH sur le complexe dégage **15^{cal},59**. Addition de la I^e mol. de cétone : 13^{cal},20; IIe : 0^{cal},91; IIIe : 0 cal. Différence entre l'addition des IIe et IIIe molécules = **15^{cal},94**. Seules la IIe et la IIIe molécules sont déplacées.

V. Complexes formés par les éthers-sels

1. *Ethers-sels de la série grasse.*

	Cal	Cal	Cal
il.$COOC^2H^5$...........	18,06	3,77	1,50
$CH^3.COOC^2H^5$.........	12,62	1,74	1,15
$C^2H^5COOC^2H^5$.........	13,01	0,98	0,36
i-$C^3H^7.COOC^2H^5$......	11,58	1,02	0,71
i-$C^4H^9.COOC^2H^5$......	11,49	1,15	0,45

2. *Ethers-sels de la série aromatique.*

	Cal	Cal	Cal
$C^6H^5.COOC^2H^5$........	10,81	0,66	0,22
$C^6H^5.COOC^6H^5$........	9,80	0	0

On voit que les éthers-sels se rapprochent, par leurs effets thermiques, des cétones : l'addition de la première molécule produit un dégagement de chaleur considérable, tandis que l'effet de l'addition de la deuxième et de la troisième molécule est faible. L'influence des radicaux aromatiques n'est pas très grande. On peut se demander sur lequel des deux oxygènes des éthers-sels se fait l'addition du magnésien. Il est aisé de donner une réponse à cette question, en tenant compte des données thermochimiques indiquées plus haut.

L'oxygène carbonylique des éthers-sels doit se rapprocher par son caractère de l'oxygène carbonylique des cétones, c.-à-d. qu'il doit posséder des valences supplémentaires fortement prononcées :



Quant anx valences supérieures de l'oxygène du groupe éthoxy-, qui ne sont que très faibles, elles doivent être, dans le cas présent, affaiblies encore davantage sous l'influence du groupe acide R-CO- et doivent même tomber à zéro, comme dans les éthers-oxydes phénoliques. Les éthers-sels sont, à ce point de vue comparables aux éthers phénoliques, tels que le phénétol :

$$C^6H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 \qquad CH^3\text{-}CO\text{-}O\text{-}C^2H^5$$

Nous sommes donc autorisé à conclure que, dans la formation des complexes, l'addition aux éthers-sels se fait exclusivement sur l'oxygène carbonylique. Les complexes formés sont des complexes carbonyliques; on comprend ainsi pourquoi leurs effets thermiques coïncident avec ceux des cétones.

Les essais de déplacement des éthers-sels par l'alcool éthylique montrent qu'on obtient, suivant la valeur des effets thermiques de l'addition, soit des complexes alcooliques, soit des complexes mixtes :

$$R.OMgI.3C^4H^9.COOC^2H^5 + 3C^2H^5.OH \rightarrow$$
$$ROMgI.3C^2H^5.OH + 3C^4H^9.COOC^2H^5$$

ou bien :

$$R.OMgI.3H.COOC^2H^5 + 3C^2H^5.OH \rightarrow$$
$$ROMgI.2C^2H^5.OH.H.COOC^2H^5 + C^2H^5.OH + 2H.COOC^2H^5$$

1. *Déplacement du formiate d'éthyle.*

L'action de 4 mol. de $C^2H^5.OH$ sur le complexe dégage **$10^{cal},98$**.

Addition de la Ie mol. de C^2H^5OH : $12^{cal},78$; IIe : $9^{cal},45$; IIIe : $7^{cal},70$.

Addition de la Ie mol. de formiate : $18^{cal},06$; IIe : $3^{cal},77$; IIIe : $1^{cal},50$.

Différence dans l'addition des IIes et IIIes mol. = **$11^{cal},58$**.

Seules la IIe et la IIIe molécules sont déplacées.

2. *Déplacement de l'acétate d'éthyle.*

L'action de 4 mol. de $C^2H^5.OH$ sur le complexe dégage **$13^{cal},78$**.

Addition de la Ie mol. d'acétate : $12^{cal},62$; IIe : $1^{cal},74$; IIIe : $1^{cal},15$.

Différence dans l'addition des IIe et IIIe molécules = **$13^{cal},96$**.

Seules la Ie et la IIIe mol. sont déplacées.

Les effets thermiques de l'addition de la Ie mol. sont presque égaux.

3. *Déplacement du valérate d'éthyle.*

L'action de 4 mol. de $C^2H^5.OH$ sur le complexe dégage **$16^{cal}.72$**.

L'addition de la Ie mol. de valérate : $11^{cal},49$; IIe : $1^{cal},15$; IIIe : $0^{cal},45$.

Différence dans l'addition des IIe et IIIe molécules = **$15^{cal},25$**.

Toutes les trois molécules sont déplacées.

4. *Déplacement du benzoate d'éthyle.*

L'action de 4 mol. de $C^2H^5.OH$ sur le complexe dégage **$17^{cal},58$**.

Addition de la Ie mol. de benzoate : $10^{cal},84$; IIe : $0^{cal},66$; IIe : $0^{cal},22$.

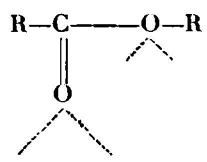
Différeuce dans l'addition des IIe et IIIe molécules = 16cal,85. Toutes les trois molécules sont déplacées.

VI. Complexes formés par les acides

Il est impossible de mettre directement en évidence les manifestations des valences supérieures de l'oxygène chez les acides, en se servant des alcoolates magnésiens, car ces derniers sont détruits par l'action des acides. Or, les données indiquées ci-dessus permettent néanmoins de se faire une idée de la répartition des valences supérieures dans ces molécules.

Les valences supplémentaires de l'oxygène carbonylique ne doivent être que légèrement affaiblies sous l'action des radicaux voisins; par contre celles de l'oxygène oxhydrylique doivent subir une très forte dépression. Les acides gras et aromatiques doivent se rapprocher, à ce point de vue, des phénols, c.-à-d. que leurs valences supérieures hydroniennes doivent être faibles, mais apparentes.

Si nous symbolisons la tension plus ou moins grande des valences supplémentaires par la longueur des traits pointillés, nous pouvons exprimer la constitution des acides par le schéma suivant :



Nous pensons donc que les acides peuvent former aussi bien des complexes hydroniens que des complexes carbonyliques, mais que les deuxièmes doivent être favorisés.

VII. Complexes formés par la diméthylpyrone

Les complexes formés par la diméthylpyrone sont devenus classiques depuis les travaux de Collie et Tikle, d'un côté, et de Baeyer et Villiger de l'autre. Or, le problème de leur constitution intime, au point de vue de l'activité plus ou moins grande des valences supplémentaires des deux oxygènes de la diméthylpyrone, est resté en suspens. Les différents auteurs les considèrent soit comme des complexes carbonyles, soit comme des complexes hydroniens :

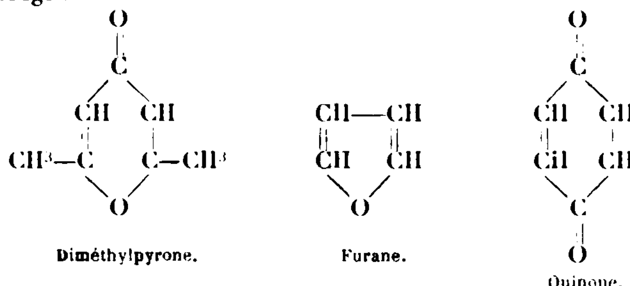
```
          O                            R     X
          ||                            \   /
          C                               O
        /   \                             ||
     CH       CH                          C
     ||       ||                        /   \
CH3—C         C—CH3                   CH     CH
      \       /                       ||     ||
          O                      CH3—C         C—CH3
        /   \                          \     /
      R       X                           O
```

I. Type hydronien. II. Type carbonylique.

sans qu'on ait pu apporter de preuves définitives en faveur de l'une de ces deux conceptions.

Les données thermochimiques permettent de résoudre d'une manière décisive ce problème assez délicat et resté longtemps sans réponse.

Etant donné que l'oxygène hydronien de la diméthylpyrone est tout à fait analogue à l'oxygène du furfurane, tandis que l'oxygène carbonylique est comparable à celui de la quinone, j'ai déterminé la tension relative des valences supérieures de l'oxygène de ces corps, en mesurant l'effet thermique produit par l'addition de C^2H^5OMgI :



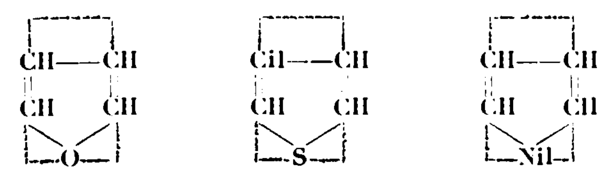
Diméthylpyrone. Furane. Quinone.

Ces mesures ont donné les résultats suivants :

	Cal
Diméthylpyrone $C^7H^8O^2$	— 10,69
Furane C^4H^4O	— 0,0
Quinone $C^6H^4O^2$................	— 11,32

Nous avons vu plus haut que l'oxygène carbonylique possède, en général, des valences supplémentaires assez fortes et donne (dans les cétones et les éthers-sels) un dégagement de chaleur voisin de 10 cal. (en moyenne), tandis que l'oxygène éthéré ne donne que des effets thermiques beaucoup plus faibles. Les données obtenues avec la diméthylpyrone, le furfurane et la quinone nous permettent, par conséquent, de conclure que c'est à son oxygène carbonylique que la diméthylpyrone doit sa faculté de former des complexes oxoniens.

Nous avons étudié aussi les valences supérieures du thiophène et du pyrrol et nous avons constaté que l'effet thermique de leur action sur C^2H^5OMgI était égal à zéro, ce qui concorde bien avec leurs formules données par Thiele :



L'oxygène pontal de la diméthylpyrone doit, évidemment, posséder des valences supérieures extrêmement faibles, et toute l'acti-

vité de la diméthylpyrone dans la formation des complexes doit être attribuée à son oxygène carbonylique.

Il faut, par conséquent, attribuer aux complexes de la diméthylpyrone, étudiés par Collie, Tikle, Baeyer et Villiger, la formule suivante :

```
            R   X
             ╲ ╱
              O
              ║
              C
             ╱ ╲
           CH   CH
           ║     ║
   CH³—C     C—CH³
            ╲   ╱
              O
```

Conclusions.

1° Tous les complexes oxoniens peuvent être divisés en deux groupes : *complexes hydroniens* et *complexes carbonyliques.* Chez les premiers les valences supérieures de l'oxygène dépendent, dans une forte mesure, des radicaux liés à l'oxygène ; chez les deuxièmes cette dépendance est beaucoup plus faible. Le premier groupe comprend les complexes formés par les alcools, les phénols et les éthers-oxydes ; le deuxième, les complexes formés par les cétones et les aldéhydes ; les complexes formés par les éthers-sels représentent un type mixte.

2° Les effets thermiques qui accompagnent la formation des complexes hydroniens subissent de fortes variations, suivant la nature des radicaux ; ils peuvent tomber, dans certains cas, à zéro.

3° Les effets thermiques de la formation des complexes carbonyliques ont une valeur assez constante ; elle se maintient à un niveau relativement élevé, même en cas de présence de radicaux aromatiques.

4° Parmi les radicaux de la série grasse, les premiers termes produisent, généralement, des effets thermiques plus forts que les termes plus élevés. Les radicaux aromatiques provoquent toujours une forte dépression de ces effets.

5° Parmi les alcools, ce sont les alcools primaires qui produisent les effets thermiques les plus forts ; les effets produits par les alcools secondaires et tertiaires sont plus faibles. Les effets produits par les phénols sont de l'ordre de grandeur de ceux des alcools tertiaires. Dans les éthers-sels c'est surtout l'oxygène carbonylique qui contribue à la formation des complexes ; l'oxygène oxhydrylique ne le fait que dans une mesure beaucoup plus faible.

6° L'effet thermique final de la formation des complexes dépend de deux facteurs : *a)* du groupement qui forme le complexe (« groupe complexophore ») et *b)* de la nature et du caractère du radical qui y est lié. On ne peut, par conséquent, pas affirmer que les alcools déplaceront toujours les cétones ou les éthers-sels de leurs complexes. La marche de la réaction est conditionnée non

seulement par le groupement fonctionnel, mais aussi par les radicaux carbonés qui y sont attachés; les réactions de déplacement se produisent suivant la valeur relative des chaleurs de formation des complexes respectifs.

7° Dans les composés furaniques, pyrroliques et thiophéniques, les valences supérieures sont abaissées à zéro.

8° Les complexes formés par la diméthylpyrone sont incontestablement constitués d'après le type carbonylique; les valences supérieures de l'oxygène pontal sont extrêmement faibles.

Les composés hydroniens se prêtent aux actions catalytiques (p. ex. réaction de Grignard, action du brome sur les métaux, formation d'éthers-sels dans l'action du brome sur les alcools) aussi bien que les composés carbonyliques (p. ex. préparation du chlorure de sulfuryle; bromuration de la santonine, etc.), mais, dans chaque cas spécial, ce seront probablement les corps pour lesquels la chaleur de formation des complexes sera la moindre, qui se prêteront le mieux à ces réactions.

N° 85. — Sur la « pennone » ou tétraméthyl-2-2-3-3-pentanone-4, par MM. R. LOCQUIN et W. SUNG (1).

(9.4.1924.)

Il y a une quinzaine d'années, M. Richard (2), au cours de ses recherches sur quelques dérivés de la pinacoline, fit agir l'iodure de méthylmagnésium sur le tetraméthyllactate de méthyle et obtint ainsi le triméthyl-pseudobutyl-glycol ou *tert.-butyl-2-méthyl-3-butanediol-2-3* $(CH^3)^3{\equiv}C-\overset{\overset{\large CH^3}{|}}{C}(OH)-C(OH){<}^{CH^3}_{CH^3}$ qu'il décrivit comme bouillant à 96-98 sous 16 m/m et fondant à 22°.

Ayant fait bouillir, au réfrigérant à reflux, ce glycol avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 il constata la formation d'hexaméthylacétone $(CH^3)^3{\equiv}C-CO-C{\equiv}(CH^3)^3$ et d'un liquide congelable dans la glace, bouillant de 160 à 175° avec point fixe à 172°.

L'hexaméthylacétone recueillie fut identifiée avec celle qu'avaient déjà obtenue différemment MM. Haller et Bauer (3), par son point d'ébullition (150°), par son inactivité sur l'hydroxylamine et sur la semicarbazide ainsi que par sa transformation en l'alcool secondaire correspondant bouillant à 165-166° et fondant à 50°.

Elle provient évidemment de la transposition pinacolique représentée par le schéma :

$$(1)\quad (CH^3)^3{\equiv}C-\underset{\underset{\large OH}{|}}{\overset{\overset{\large CH^3}{|}}{C}}-\underset{\underset{\large OH}{|}}{C}{<}^{CH^3}_{CH^3} \longrightarrow (CH^3)^3{\equiv}C-CO-C{\equiv}(CH^3)^3$$

(1) Voir aussi *mêmes auteurs*, *C. R.* 1924, t. **178**, p. 1179.
(2) A. Richard, *Thèse*, Paris 1910, p. 64, et *Ann. de Ch.*, 1910 t. **21**, p. 391.
(3) Haller et Bauer, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 585.

Quaut à la portion passant de 160 à 175° avec point d'arrêt à 172°, Richard l'ayant redistillée *dans le vide* observa un point d'ébullition à 97° sous 15 mm. et — sans être frappé de l'écart anormal qui existait entre le point d'ébullition à la pression ordinaire et le point d'ébullition dans le vide — il en conclut que cette fraction était constituée par du glycol inaltéré et que par conséquent la déshydratation de ce dernier n'avait pas été intégrale.

Or, par act. de CH^3MgI sur l'α-hydroxycétone :

$$(CH^3)^3\equiv C\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$$

provenant elle-même de l'hydratation de l'alcool acétylénique :

$$(CH^3)^3\equiv C\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}(OH)\text{-}C\equiv CH$$

que nous avons antérieurement décrit, M. Sung et moi (1) avons également préparé le tert. butyl-2-méthyl-3-butanediol-2.3 identique à celui qu'avait obtenu Richard sauf que nous l'avons eu un peu plus pur, bouillant de 99 à 100° sous 13 mm. et fondant à 27°.

Ayant renouvelé les essais de pinacolisation de ce composé, nous avons reconnu que les observations de Richard étaient parfaitement exactes. Mais, présumant que le point d'arrêt signalé vers 172° était attribuable à la présence d'un corps défini autre que le glycol primitif dont le point d'ébullition est notablement plus élevé, nous avons entrepris d'isoler et de mettre en évidence le corps dont nous présumions l'existence.

Dans ce but, nous avons expérimenté sur d'assez grosses quantités de matière et pour rendre totale la déshydratation du tert. butylméthylbutanediol, — laquelle est en effet très incomplète quand on se contente de faire bouillir ce composé avec de l'acide sulfurique à 20 0/0, — nous avons fait appel au procédé qui consiste à déshydrater les pinacones de ce genre au moyen de l'acide sulfurique concentré refroidi à 0°, mode opératoire déjà préconisé par Meerwein (2) dans des circonstances analogues.

Nous avons donc fait tomber goutte à goutte le glycol en question dans 8 fois sou poids d'acide sulfurique concentré, refroidi au-dessous de 0° et bien agité mécaniquement. Ensuite, nous avons versé la masse sur de la glace pilée, soumis le tout à l'action d'un courant de vapeur d'eau, décanté l'huile entraînée et rectifié cette dernière, uniquement à la pression ordinaire, avec une colonne Vigreux.

En partant de 80 gr. de glycol on obtient ainsi d'abord 5 à 6 gr. d'une portion bouillant au-dessous de 160° et constituée par un mélange d'hexaméthyl-acétone et d'un hydrocarbure; puis on

(1) Locquin et Sung, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 682.

(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **396**, p. 252 et 1919, t. **419**, p. 121 à 159.

recueille 42 gr. d'une portion passant nettement de 165 à 171°, presque complètement solidifiable en une masse plastique, sublimable fondant vers 60-62° après séchage rapide sur une plaque de porcelaine poreuse.

Cette fraction émet une odeur intense de camphre; sa volatilité est telle qu'il est impossible de chasser au bain-marie le dissolvant de ses solutions éthérées sans entraîner avec l'éther une grande partie du produit. On ne peut pas non plus la distiller dans le vide sans en perdre abondamment dans la trompe.

Comme nous le verrons plus loin cette fraction donne une oxime et une semicarbazone très caractéristiques. Son analyse. (Trouvé 0/0 : C = 75,75, H = 12,98) lui assigne la composition $C^9H^{18}O$ (Calculé 0/0 : C = 76; H = 12,7) qui est également celle de l'hexaméthylacétone. Mais, étant donné que cette dernière bout à 150°, qu'elle est liquide à la température ordinaire et qu'elle ne donne ni oxime ni semicarbazone ainsi que l'ont fait remarquer MM. Haller et Bauer *(loc. cit.)*, le corps dont il s'agit ne saurait être confondu avec elle (1).

D'autre part, l'obtention d'une oxime et d'une semicarbazone indiquent manifestement qu'on a affaire à une cétone car rien ne permet de supposer qu'on se trouve en présence d'un aldéhyde. Pour déterminer quel est l'emplacement de la fonction cétonique dans la molécule nous avons eu recours à l'oxydation au moyen de NaOBr et de NO^3H. Comme nous le verrons plus loin ce dernier réactif nous a donné quantitativement un mono-acide fondant vers 200°, ayant pour formule brute $C^8H^{16}O^2$, c'est-à-dire ne possédant qu'un atome de carbone de moins que le corps primitif. Ce dernier est donc constitué par une cétone en $-CO-CH^3$ et l'on est ainsi amené à considérer qu'il ne peut être que la *tétraméthyl-2-2.3.3-pentanone-4*, c'est-à-dire la pinacoline résultant de l'une ou de l'autre des deux transpositions schématisées ci-dessous :

(II)

$(CH^3)^3 \equiv C—C(CH^3)(OH)—C(OH)(CH^3)(CH^3)$ (migration de $(CH^3)^3C$, départ de H et OH)

$(CH^3)^3 \equiv C—C(CH^3)(OH)—C(OH)(CH^3)(CH^3)$ (migration de CH^3, départ de OH et H)

$\xrightarrow{\text{indifféremt}}$ $(CH^3)^3 \equiv C—C(CH^3)^2—CO—CH^3$

Toute hypothèse sur l'aptitude migratrice des différents radicaux

(1) On trouvera un tableau comparatif des points d'ébullition des cétones en $C^9H^{18}O$ alors connues dans un mémoire de MM. Haller et Bauer (*Ann. de Ch.*, 1913, t. **29**, p. 348.

n'entrant pas en ligne de compte puisque le résultat final est le même, on remarquera que cette pinacoline représente de beaucoup le produit principal de la transposition du tert. butyl-méthyl-butanediol puisqu'on en obtient presque 10 fois plus que de son isomère l'hexaméthylacétone qui est la seconde pinacoline possible conformément au schéma I vu plus haut. Si Richard ne l'a pas isolée cela tient évidemment à ce qu'ayant rectifié son produit brut *dans le vide*, la cétone en question, en dépit de son abondance relative, lui a littéralement échappé en raison de sa grande volatilité.

Le nom de tétraméthyl-2.2.3.3-pentanone-4 étant long et compliqué, nous proposons d'appeler cette nouvelle cétone la « *pennone* » (de penna, plume), mot qui a l'avantage de rappeler à la fois l'aspect barbelé de la formule et la volatilité de la substance.

Cette pennone est le corps le plus étrange que nous ayons, jusqu'à présent, rencontré dans la série aliphatique et comme on le verra par la suite les propriétés de ses dérivés sont également très surprenantes.

Tout d'abord elle ne réagit que lentement et difficilement sur l'hydroxylamine. Il faut la chauffer longtemps, à la température du bain-marie, avec un grand excès de réactif de Crismer ($NH^2OH.HCl + ZnO$) en solution alcoolique concentrée, précipiter par l'eau, laver convenablement l'huile obtenue, la distiller, retraiter de la même manière les portions passant au-dessous de 200° à la pression ordinaire et ainsi de suite autant de fois qu'il est nécessaire.

Dans ces conditions on finit par transformer à peu près toute la substance employée en une *oxime* qui semble passer de 130 à 135° sous 20 mm., mais sa distillation dans le vide est presque impossible car ce corps, très sublimable, obstrue les appareils. A la pression ordinaire il bout avec une très légère décomposition de 215 à 220°. Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques mais se dépose cependant de ses solutions alcooliques très concentrées en belles aiguilles fondant à 125°.

Trouvé 0/0 : C=68,52; H=12,25. Calculé pour $C^9H^{19}ON$: C=68,8; H=12,1.

Cette oxime émet une odeur camphrée encore assez prononcée; elle résiste longtemps à l'action de l'acide sulfurique à 20 0/0 ou à celle de l'acide chlorhydrique à 50 0/0 à l'ébullition. D'autre part, la cétone qu'on régénère de cette manière n'est pas pure car elle entraîne toujours une certaine quantité d'oxime non décomposée. Si, pour réaliser la saponification désirée, on a recours à l'acide nitreux qui, dans d'autres circonstances (1), nous avait cependant fourni d'excellents résultats, on donne lieu à la formation de dérivés nitrés ou nitrosés décomposables par la chaleur, de sorte que le but est complètement manqué.

La *semicarbazone* de la pennone se fait également avec peine. Le mieux est de chauffer très doucement, pendant plusieurs heures, la cétone initiale avec une solution hydro-alcoolique concentrée de semicarbazide libre. Par refroidissement la semicarbazone se dépose. On l'essore et on soumet les eaux-mères à l'action d'un

(1) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 1146.

courant de vapeur d'eau pour entraîner l'huile qui n'a pas réagi qu'on retraite à nouveau de la même manière et ainsi de suite à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de combinaison. A ce moment, la très faible quantité d'huile qui ne réagit plus est constituée par un mélange d'hydrocarbures non saturés et d'un peu d'hexaméthylacétone d'ailleurs difficile à caractériser nettement. Tous traitements effectués, on arrive ainsi à une semicarbazone fondant à 207-208° après cristallisation dans un mélange d'alcool et de pétrole.

Trouvé 0/0 : C = 60,16; H = 60,3. Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: C = 60,3; H = 10,6.

Ce composé est aisément hydrolysable par les acides étendus et de préférence par ébullition avec une solution d'acide oxalique à environ 20 0/0 qui libère la cétone constituante.

La pennone ainsi régénérée est absolument pure. Elle bout exactement à 167°,4 sous 715 mm. et se présente sous l'aspect d'une masse plastique vitreuse, fondant à 63-64° et ressemblant à s'y méprendre au camphre dont elle possède également l'odeur et la volatilité.

Trouvé 0/0 : C = 76,3; H = 12.8. Calculé pour $C^9H^{18}O$: C = 76; H = 12,7.

Traitée à nouveau par l'hydroxylamine ou par la semicarbazide elle redonne la même oxime fondant à 125° et la même semicarbazone fondant à 207-208°, ce qui indique qu'aucune transposition n'a lieu dans ces divers traitements.

Soumise à l'action du sodium (6 at.) dans 4 à 5 fois son poids d'alcool absolu, la pennone est intégralement transformée en l'alcool secondaire correspondant ou « *pennol* » $(CH^3)^3{\equiv}C{-}C(CH^3)^2{-}CHOH{-}CH^3$, bouillant à 179-180° sous 716 mm., fondant brut vers 50° et possédant encore une odeur camphrée très manifeste.

Trouvé 0/0 : C = 74,73; H = 14,3. Calculé pour $C^9H^{20}O$: C = 75; H = 13,9.

On remarquera que le point de fusion ci-dessus est le même que celui de l'alcool isomère $(CH^3)^3{\equiv}C{-}CHOH{-}C{\equiv}(CH^3)^3$ dérivant de l'hydrogénation de l'hexaméthylacétone (1), mais le point d'ébullition est de 14° plus élevé que celui de ce dernier alcool, ce qui ne permet aucune confusion.

Le pennol est vivement attaqué par le mélange chromique et si l'on soumet la masse à l'action d'un courant de vapeur d'eau on entraîne, en quantité sensiblement théorique, de la pennone bouillant à 167-168° et fondant à 63-64°. L'oxydation ne va pas plus loin même en présence d'un excès de réactif car cette cétone résiste à l'action de l'acide chromique.

Les hypochlorites ou les hypobromites alcalins agissent lentement sur elle. Après plusieurs jours d'agitation, en présence d'un large excès de réactif nettement alcalin, on constate la formation

(1) Haller et Bauer, *loc. cit.*; Richard, thèse p. 69 et *Ann. Ch.*, *loc. cit.*

de dérivés halogénés, plus denses que l'eau, dont nous n'avons rien pu tirer de net. Par neutralisation de la solution aqueuse alcaline on met en liberté un acide fondant vers 200°, mais la quantité obtenue est tellement faible qu'on ne saurait envisager l'emploi de ces réactifs comme un moyen pratique d'oxydation en la circonstance.

Par contre, l'oxydation nitrique est très recommandable. En faisant tomber peu à peu la pennone (préalablement liquéfiée par addition de quelques gouttes d'acide acétique) dans environ 20 fois son poids d'acide azotique de densité 1.33 (52 0/0 de NO^3H approximativement) maintenu à une douce ebullition, il se dégage régulièrement des vapeurs nitreuses et bientôt on voit se condenser, dans le col du ballon et dans le réfrigérant à reflux, un acide solide menaçant d'obstruer les appareils. Lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé, on étend d'eau, extrait à l'éther et redissout l'acide formé dans une solution de carbonate de soude dont on le reprécipite à nouveau par addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Il n'y a plus alors qu'à l'extraire à nouveau à l'éther et à chasser le dissolvant.

En partant de 12 gr. de pennone on obtient ainsi $9^{gr},5$ d'un *acide* très soluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau et se déposant, d'un mélange de pétrole et d'alcool, en fines aiguilles fondant vers 200° sur le bain de Hg en se sublimant déjà à partir de 80°. En raison de son point de fusion élevé et de sa tendance à la sublimation on ne peut le distiller. Il est identique à celui que fournit, mais en quantité infime comme nous l'avons dit, l'oxydation de la même cétone par les hypochlorites ou les hypobromites alcalins et il donne à l'analyse les pourcentages suivants : $C = 66,38$ et $H = 11,4$, chiffres conduisant exactement à composition $C^8H^{16}O^2$ (calculé 0/0 : $C = 66,67$; $H = 11,11$), ce qui revient à dire qu'un seul atome de carbone a été détaché de la molécule de la cétone initiale.

Une détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique (1) a fourni les données suivantes : $0^{gr},5435$ de substance dissoute dans $20^g,0615$ d'acide acétique ont produit un abaissemt de 0°,75. Par application de la form. $M = \frac{K \times 100 \times 0,5435}{20,0615 \times 0,75}$, dans laquelle K est la constante cryoscopique $= 39$ relative à l'acide acétique, on tire $M = 140$. Or, la composition centésimale $C^8H^{16}O^2$ conduirait au poids moléculaire de 144.

Cet acide a donc bien la condensation moléculaire représentée par cette formule brute, ce que confirme d'ailleurs un titrage alcalimétrique en présence de phénolphtaléine. En effet, $0^{gr},301$ du corps étudié neutralisent $21^{cc},1$ de soude à 4 gr. par litre. Par conséquent 40 gr. (1 mol.) de soude correspondent à $142^{gr}6$ d'acide, chiffre sensiblement égal au poids moléculaire théorique de 144 indiqué ci-dessus.

(1) Le benzène ne peut être employé ici car il donne lieu à des associations moléculaires conduisant au poids moléculaire anormal d'environ 244.

Ces différentes considérations conduisent à assigner à l'acide en question la formule développée :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH^3 \\ CH^3\diagdown \qquad\;\; | \\ CH^3-C-C-COOH \\ CH^3\diagup \qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

qui en fait l'*acide α.α-β.β-tétraméthyl-butyrique.*

Cet acide, lui aussi, est un corps singulier.

Tout d'abord on remarquera son point de fusion élevé pour un acide octylique. D'autre part, quand on cherche à l'éthériller par le procédé classique de chauffage avec de l'alcool absolu en présence d'acide sulfurique, la proportion d'éther formé est infime. On ne réussit bien qu'en passant par l'intermédiaire du *chlorure d'acide* $C^7H^{15}COCl$. Ce dernier s'obtient aisément en chauffant doucement l'acide précédent avec un léger excès de chlorure de thionyle qu'on chasse ensuite par distillation. Le chlorure d'acide en question bout, avec décomposition partielle, de 168 à 170° à la pression ordinaire et se solidifie immédiatement en une masse sublimable fondant vers 80° qu'on ne peut distiller dans le vide sans voir les appareils s'obstruer rapidement.

Dissous dans l'oxyde d'éthyle anhydre saturé de gaz ammoniac sec, il conduit immédiatement à l'*amide* $C^7H^{15}CONH^2$, corps très facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool, peu dans le pétrole et qui se dépose de ce dernier, additionné d'une goutte d'alcool absolu, en belles aiguilles brillantes fondant également vers 200° en se sublimant.

Trouvé 0/0 : $N = 10,07$. Calculé pour $C^8H^{17}ON$: $N = 9,79$.

Versé dans de l'alcool absolu, le même chlorure d'acide donne quantitativement l'éther éthylique correspondant ou *α.α-β.β-tétraméthyl-butyrate d'éthyle* $C^7H^{15}COOC^2H^5$, liquide mobile, bouillant à 168-169° sous 746 mm. ce qui est une température normale pour la condensation en carbone considérée.

Trouvé 0/0 : $C = 69,74$; $H = 11,7$. Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: $C = 69,77$; $H = 11,63$.

Cet éther émet une odeur qui rappelle celle du pivalate d'éthyle mais il est beaucoup plus difficile à saponifier que ce dernier. En effet, on ne l'altère pas sensiblement en le faisant bouillir pendant 8 ou 10 h. avec 10 ou 15 fois son poids d'acide chlorhydrique étendu ($HCl + 8H^2O$) ou avec de la potasse alcoolique à 20 0/0.

Pour le saponifier il faut opérer avec ce dernier réactif en tube scellé à la température de 130-140°. On régénère ainsi l'acide initial fondant à 200°.

Chauffé pendant quelques heures avec son volume de chlorure de thionyle, le même éther éthylique ne subit aucune modification. Il en est encore de même quand on le traite par le sodium et l'alcool absolu (procédé Bouveault et Blanc) dans l'espoir de le transformer en l'alcool primaire correspondant. Autrement dit cet éther ne se réduit pas dans ces conditions.

Remarques. — Nous avons exposé plus haut le mode opératoire

qui nous a permis de transformer le tert. butyl-2-méthyl-3-butanediol-2-3 en pennone fondant au-dessus de 60°.

Si au lieu d'acide sulfurique concentré on utilise comme agent de déshydratation les acides minéraux dilués, le résultat est un peu différent.

Par exemple, quand, après avoir chauffé à l'autoclave entre 150 et 160° pendant 8 à 9 h. 80 gr. du glycol avec 6 à 7 fois ce poids d'acide phosphorique à environ 23 0/0 ($d = 1,13$), on entraîne par la vapeur d'eau l'huile volatile qui a pris naissance et qu'on la rectifie à la colonne, on obtient 7 à 8 gr. d'une portion passant au-dessous de 160° constituée par un mélange d'hexaméthylcétone et d'hydrocarbures éthyléniques, puis la presque totalité du reste (48 gr.) distille de 165 à 174° avec point d'arrêt très net entre 168 et 170°. Le distillat ainsi recueilli ne tarde pas à se solidifier partiellement mais, — fait assez surprenant, — si l'on isole un peu cette matière solide et qu'on la sèche rapidement sur une plaque poreuse, elle fond vers 45° et non pas au-dessus de 60° comme lorsqu'on effectue la déshydratation au moyen de l'acide sulfurique concentré.

L'expérience, plusieurs fois répétée, nous a toujours donné le même résultat et le remplacement de l'acide phosphorique par de l'acide sulfurique dilué ne le modifie pas davantage.

Le corps fondant vers 45° ainsi obtenu possède la même composition centésimale. (Trouvé 0/0 : C = 75,71 ; H = 13,0) que celui qui fond au-dessus de 60°. Comme ce dernier il donne, et avec des rendements sensiblement comparables, la même oxime fondant à 125°, la même semicarbazone fondant à 207-208°, le même alcool secondaire (Eb. = 179-180°) par hydrogénation et le même acide fondant à 200° par oxydation nitrique. Cependant, l'aspect de la substance fondant vers 45° n'est pas le même que celui du corps fondant à 63°.

La première pensée qui vient à l'esprit est d'attribuer la différence constatée à la présence d'une certaine quantité d'hexaméthylacétone non complètement éliminable par distillation et qui donnerait lieu à la formation d'un eutectique analogue à ceux qu'on a récemment constaté dans les mélanges du camphène avec d'autres terpènes (1).

Mais on peut également supposer que le corps fondant vers 45° est peut être une sorte d'oxyde d'éthylène de formule hypothétique

$$(CH^3)^3 \equiv C\text{-}C\text{—}C{<}^{CH^3}_{CH^3}$$
(avec CH^3 et O attachés au carbone central, O formant pont avec le carbone suivant)

comparable à ce qu'on a appelé des *α-pinacolines* dans d'autres circonstances (2).

Ce qui justifierait cette supposition, c'est que le corps fondant à 45° nous paraît bouillir à 1 ou 2° C plus haut que le corps fondant à 63° et que, lorsqu'on le dissout dans de l'acide sulfurique concentré à la température de 0° et qu'on soumet ensuite la masse à l'actiou d'un courant de vapeur d'eau, on le transforme en corps

(1) Aubterweil, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1174.
(2) Voir la bibliog. dans Meerwein, *Lieb. Ann.* 1913, t. **396**, p. 241.

fondant à 63°. Il en est encore de même si on le distille sur un peu de chlorure de zinc fondu. Par contre, aucun des différents réactifs de la fonction oxyde d'éthylène (action du bromure Mg (1); de la diéthylamine (2), du malonate d'éthyle sodé (3), ne nous a donné un résultat positif nous permettant de formuler une opinion justifiée par des faits précis.

Reste l'hypothèse que le corps dont le point de fusion est le plus bas serait une forme tautomère, énolique par exemple (4), du corps dont le point de fusion est le plus élevé.

Les petites quantités de matière dont nous disposions, après toutes les transformations réalisée, ne nous ont pas permis de pousser plus avant nos investigations dans ce sens et de mettre à profit — entre autres expériences indiquées, — les récentes observations de M. A. Job (5) sur les propriétés des composés organozinciques.

La question reste donc entière sur ce point, mais ce qu'il y a de certain c'est que, pratiquement, pour préparer la pennone à titre de matière première afin d'en obtenir ses différents dérivés, on peut indifféremment réaliser la déshydratation du tert. butyl-2-méthyl-3-butanediol-2.3 soit par SO^4H^2 concentré à 0° soit par PO^4H^3 ($d = 1,13$) à 150-160°. Les rendements sont en effet à peu près les mêmes dans les deux cas et voisins de 65 0/0 en produit bouillant de 165 à 171°, le reste étant constitué par un peu d'hexaméthylacétone à côté d'une notable proportion d'hydrocarbures éthyléniques plus ou moins polymérisés.

Conclusion. — Des faits relatés dans tout ce qui précède on emporte l'impression que les propriétés très spéciales de la pennone sont imputables au squelette particulier de sa molécule dans laquelle figurent deux atomes de carbone tétrasubstitués et voisins, comparables à ceux qui figurent dans la molécule du camphre.

C'est également cette conformation exceptionnelle qui entraîne les nombreuses anomalies constatées, car on se trouve en présence de « cas d'empêchements stériques » déjà maintes fois signalés dans les chaînes très ramifiées.

A un autre point de vue, étant donné que dans la déshydratation du tert. butyl-méthyl-butanediol considéré la production de la pennonne (qu'elle se présente sous la forme fondant à 63° ou sous la forme fondant à 45°) est de beaucoup plus importante que celle de son isomère l'hexaméthylacétone, la formation de cette dernière ne

(1) Voir WÜRTZ, *C. R.* 1860, *t.* **50**, p. 1197, puis V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* 1903, t. **29**, p. 946, et R. DELABY, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1326.

(2) Voir WÜRTZ, *Ann. de Ch.* 1862, t. **121**, p. 227, puis KNORR, *Berichte D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 729; KHASSUSKI, *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 236 et *J. f. pr. Ch.* 1908, t. **77**, p. 84, ainsi que RIEBEL, *Cent. Blatt.*, 1908, t. **2**, p. 121.

(3) Voir TRAUBE et LEHMANN, *Berichte D. ch. G.* 1899, t. **32**, p. 720 et 1901, t. **34**, p. 1971.

(4) Consulter à ce sujet J. SCHEIBER et HEROLD qui traitent de la constitution des énols (*Lieb. Ann.*, 1914, t. **405**, p. 295 à 346).

(5) A. JOB, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 1414.

sauvait — contrairement à ce qu'avait cru précédemment (1) faute de renseignements plus précis, — constituer un argument bien sérieux à l'appui des hypothèses émises relativement à la comparaison de l'aptitude migratrice et de la « capacité affinitaire » des divers radicaux aliphatiques dans les transpositions pinacoliques.

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie générale.)

N° 86. — Sur l'équilibre céto-énolique de l'éther acétylacétique. Accélérateurs et stabilisateurs; par Guillaume RUMEAU.

(11.4.1924.)

On sait que l'éther acétylacétique existe sous les deux formes tautomères : cétone, énol. Knorr et K. Meyer ont réussi par deux méthodes différentes à isoler chaque forme à l'état pur. L'éther ordinaire est un mélange des deux formes dont la composition dépend de la température, la proportion de cétone augmentant à mesure que la température s'élève ; à 20° il y a environ 7 0/0 d'énol. Que l'on parte d'énol pur ou de cétone pure on aboutit finalement à l'éther d'équilibre. La vitesse d'établissement de cet équilibre est très fortement influencée par les catalyseurs les plus divers. K. Meyer signale en particulier que l'on doit conduire les distillations « de façon aseptique » pour isoler la forme énol, qu'il y a lieu d'éviter soigneusement CO^2 et NH^3 dans l'appareil. L'énol est, au contraire, stabilisé si on introduit quelques grammes d'acide phtalique dans le ballon de distillation (Dieckmann).

J'ai essayé de rechercher systématiquement l'influence de divers corps sur la vitesse. Il s'agit d'influence de traces de corps étrangers (1/1000 en poids environ); il ne saurait être question de rapprocher cette action de celle de divers solvants (alcool, benzine, etc.) étudiée par K. Meyer; il a montré que l'éther ainsi dilué dans la masse de solvant atteint un équilibre cétone-énol variable avec le solvant et très différent de l'équilibre du corps pur qui nous occupe ici.

J'ai préparé par la méthode de distillation de K. Meyer de l'éther à forte teneur en énol (jusqu'à 85 0/0 dans certaines opérations). Cet éther a été abandonné dans une série de tubes à essais, après addition dans certains d'entre eux de traces de catalyseurs à étudier. Après des temps plus ou moins longs, j'ai dosé l'énol restant dans ces tubes et dans les tubes témoins. Ce dosage a été fait dans quelques cas par les deux méthodes de mesure d'indice et de K. Meyer (emploi de brome et de β-naphtol); ayant obtenu des résultats concordants, j'ai utilisé seule dans la suite la méthode réfractométrique plus rapide et plus commode. Une grande précision n'étant pas nécessaire, j'ai mesuré n avec 3 décimales. Pour des teneurs en énol variant de 83 à 7 0/0, l'indice à la température du laboratoire passait de 1,439 à 1,419.

Pour certains catalyseurs amenant une transformation rapide,

(1) MEERWEIN, *Lieb. Ann.*, 1919, t. 419, p. 133.

l'éther à étudier a été versé directement dans la cuve d'un réfractomètre Féry (environ 12 cc.); j'ai constaté que l'indice (donc la teneur en énol) restait constant assez longtemps. J'ai introduit ensuite dans le liquide les traces du corps à étudier et suivi immédiatement dans l'appareil les variations d'indice.

K. Meyer a signalé que la qualité du verre intervenait pour l'obtention et la conservation d'éther riche en énol. J'ai eu de bons résultats avec un ballon de distillation en verre ordinaire, une colonne à fractionner à serpentin de verre, un réfrigérant en pyrex et des appareils en quartz ou pyrex et refroidis par la glace pour recueillir le distillat.

Les tubes à essais utilisés étaient en verre ordinaire, en Iéna, en pyrex, en quartz.

Le verre ordinaire augmente en général la vitesse d'établissement d'équilibre, surtout le verre neuf, même après nettoyages prolongés aux acides, à l'eau, à l'alcool, même après stérilisation au rouge.

Le quartz, le pyrex, l'Iéna, au contraire, permettent de conserver longtemps l'éther à haute teneur d'énol.

Par exemple : De l'éther à teneur initiale 43 0/0 d'énol contient encore 33 0/0 après 2 heures dans un tube de quartz, 7 0/0 après 15 minutes dans un tube de verre ordinaire.

De l'éther à 52 0/0 d'énol contient 7 0/0 après 20 minutes dans du verre ordinaire et après 4 heures 33 0/0 dans du quartz, 50 0/0 dans de l'Iéna, 52 0/0 dans du pyrex.

De l'éther à 83 0/0 d'énol contient 10 0/0 en 30 minutes dans du verre ordinaire, 58 0/0 après 28 heures dans du quartz.

Aussi dans les expériences suivantes j'ai utilisé surtout Iéna ou pyrex.

En suivant au réfractomètre la variation d'indice, on constate que la vitesse de transformation est d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que l'on est plus loin de l'équilibre.

Il serait intéressant de partir d'éther à teneur d'énol inférieure à 7 0/0 et d'étudier dans ce cas la vitesse d'établissement d'équilibre et l'action des catalyseurs. Je n'ai pas entrepris ces recherches qui offrent d'ailleurs des difficultés expérimentales plus grandes (obtention et titration difficiles). Dans tout ce qui suit, il s'agit d'éther de haute teneur en énol (nous dirons pour simplifier de titre élevé). Toutes les expériences ont été faites vers 20°. Dans certains cas (action du Br par exemple) j'ai constaté que l'action à 0° était de même sens, mais moins énergique qu'à 20°.

Parmi les corps utilisés :

1° Certains augmentent énormément la vitesse d'établissement d'équilibre qui est atteint en quelques minutes; appelons-les *accélérateurs;*

2° Certains la diminuent beaucoup; l'équilibre peut n'être atteint qu'après plusieurs jours; ils stabilisent la forme énol; appelons-les *stabilisateurs;*

3° Certains paraissent sans action notable sur la vitesse.

Je passerai en revue les corps étudiés sans me préoccuper dans l'exposition du rôle qu'ils jouent. A titre d'exemples et pour fixer

les idées, je donnerai quelques indications numériques prises au hasard parmi les essais effectués.

Action du brome.

C'est un ***accélérateur*** très énergique, un des plus actifs (avec la KOH) parmi ceux que j'ai essayés. J'ai utilisé le Br liquide (traces de Br introduites avec une baguette de verre et vive agitation pour avoir la miscibilité), vapeurs de Br versées avec un entonnoir, l'eau de Br, le Br en solution dans CH^3OH, C^2H^5OH, CCl^4, CS^2. Dans tous les cas l'équilibre a été rapidement atteint. On pouvait penser avec les solutions aqueuses et alcooliques de Br que le corps actif était l'acide bromhydrique formé; les solutions dans CS^2 et CCl^4 de Br bien sec se sont montrées aussi actives. C'est bien le Br lui-même qui joue le rôle d'accélérateur.

Exemple : De l'éther de titre 83 0/0 fixe pendant 10 minutes, additionné d'une goutte de solution de Br dans CCl^4 passe en 1 minute à 7 0/0.

Ether à 70 0/0 stable 10′; 1 goutte Br liquide donne en 30 secondes 7 0/0.

Ether à 40 0/0 stable 15′; 1 goutte solution alcoolique étendue de Br donne en 2′ 6 0/0.

L'action du Br dans ces expériences s'étudie directement dans la cuve du Féry; on a un trouble immédiat et il est bon d'agiter pour uniformiser l'indice.

On sait que le brome agit sur l'énol par addition sur la double liaison; une action ultérieure du Br par substitution est plus lente à se faire. On pourrait croire que la variation d'indice provient de la disparition de l'énol transformé en composé d'addition par le Br introduit (en admettant que le composé bibromé ait un indice inférieur à celui de l'énol, ce qui est peu probable). Les chiffres suivants montrent qu'il s'agit bien d'une action catalytique.

Exemple : Solution alcoolique de Br ayant 1/100 de Br en poids; 1 goutte représente environ $0^{mgr},8$ de Br; elle provoque le passage instantané de 8 gr. d'éther à 70 0/0 à 7 0/0; pour saturer la double liaison de tout l'énol existant, il faudrait 7 gr. de Br, c'est-à-dire 10 000 fois la quantité introduite.

La variation est encore rapide avec des solutions 10 fois plus étendues.

A la température de 20° le Br agit donc comme un accélérateur énergique; à 5° j'ai constaté la même influence, un peu moins énergique.

Ceci explique les difficultés de dosage au Br de K. Meyer. Il est nécessaire d'opérer à basse température (— 10° environ), pour diminuer cette action accélératrice du Br, et d'ajouter immédiatement du β-naphtol s'emparant de l'excès de Br pour donner un composé stable.

Je n'ai pas étudié l'action accélératrice du Br à — 10°.

Action de l'iode.

A l'encontre du Br, l'iode n'a pas d'action marquée. Ici encore j'ai étudié l'action de l'iode en solution dans différents solvants.

Exemple : Ether de titre 58 0/0 stable 90'; l'addition de 2 gouttes de solution alcoolique d'iode donne après 90 minutes 55 0/0: une goutte de solution alcoolique étendue de Br donne en 3 minutes 7 0/0.

Ether de titre 0,62 stable 1 heure; 2 g. de solution d'I dans CCl^4 ne donnent pas en 20' de variation de titre; 1 g. de solution de Br dans CCl^4 donne en 3' 7 0/0.

Action du bromure d'iode.

Cette attitude différente de l'iode m'a amené à chercher le remplacement du Br par l'I dans la méthode de dosage; mais I ne s'additionne pas aux doubles liaisons. J'espérais que le bromure d'iode ne serait pas un accélérateur énergique; dans ces conditions, on aurait pu titrer de façon plus commode l'éther à la température ordinaire par une méthode analogue à celle de Hanus (dosage des doubles liaisons des corps gras). Un excès d'I ne gênant pas pour ces titrages, ni pour la stabilité de l'énol, j'ai cherché à obtenir un bromure d'iode bien exempt de Br. J'ai essayé l'action de solutions diluées de ce corps dans CCl^4, CS^2, $CHCl^3$.

La conclusion est que c'est un accélérateur beaucoup moins énergique que le brome: mais étant données les difficultés de sa préparation et la complication de la méthode de dosage, l'avantage qu'on retirerait de son pouvoir accélérateur moindre n'est pas suffisant pour utiliser un tel corps au dosage d'énol.

Exemple : Ether $\theta = 0,88$ stable 10 minutes; 1 goutte solution dans CCl^4 donne en 5' 0,50, en 7' 0,40; 1 goutte de solution de Br dans CCl^4 donne alors en 30 seconde 0,07.

Ether $\theta = 0,58$ stable 10 minutes; 1 goutte solution dans CCl^4 donne en 2' 0,30.

Ether $\theta = 0,80$ stable 10'; 1 g. solution dans $CHCl^3$ donne en 2' 0,60, en 5' 0,43, en 25' 0,12.

Ether $\theta = 0,65$ stable 10'; 1 g. solution dans CS^2 donne en 1' 0,40, en 2' 0,32, en 10' 0,07.

Dans certaines expériences, j'ai constaté que le bromure d'iode était aussi inactif que l'iode: j'ai recherché sans y parvenir à voir si ce n'était pas dû à l'action neutralisante d'un stabilisateur: je n'ai d'ailleurs pas pu répéter à volonté cette expérience. Le même bromure d'iode dans d'autres cas agissait comme il est indiqué plus haut.

Acides minéraux.

Ils se sont montrés accélérateurs énergiques, moins que le brome cependant :

HCl. — A été utilisé en vapeurs ou en solution alcoolique.

Exemple : Ether $\theta = 0,20$ fixe pendant 20 minutes; passe avec 1 goutte de solution alcoolique de HCl en 20 minutes à $\theta = 0,07$.

SO^4H^2. — Expériences analogues: la transformation est immédiate avec SO^4H^2 concentré; agitateur plongé dans SO^4H^2 concentré, essuyé imparfaitement, puis plongé dans l'éther.

CH^3CO^2H. — Il n'a pas d'action, ou tout au moins elle n'est pas comparable comme intensité à celle des 2 acides précités.

Exemple : Ether $\theta = 0,25$ fixe 15′; l'addition de 2 gouttes d'acide cristallisable laisse θ fixe au moins pendant 10′; 2 gouttes de solution alcoolique acétique laissent encore θ fixe 12′; à ce moment 1 goutte SO^4H^2 donne en 30 secondes 0,07.

CH^2ClCO^2H. — Je l'ai utilisé pur et en solution hydroalcoolique. C'est un accélérateur moins énergique que ClH.

Exemple : Ether $\theta = 0,20$; 1 goutte donne en 3′ 0,07.

Ether $\theta = 0,35$; 1 goutte de CH^3CO^2H cristallisable laisse θ fixe 10′; 1 goutte de sa solution alcoolique laisse θ fixe 10′; un petit cristal d'acide chloracétique donne en 2′ $\theta = 0,25$, puis θ reste fixe 10′.

Ether $\theta = 0,30$; 1 goutte solution alcoolique de CH^2ClCO^2H donne en 2′ $\theta = 0,25$, puis θ reste fixe.

CO^2. — Il a une action analogue à celle de l'acide précédent. Les expériences ont été faites par insufflation de CO^2 dans la cuve du réfractomètre.

Exemple : Ether $\theta = 0,22$ fixe 10′.

Insufflation de CO^2 pendant 30″ donne immédiatement $\theta = 0,18$; θ reste fixe 10′; nouvelle insufflation de 30″ donne $\theta = 0,14$ et nouvelle fixité; troisième insufflation de 1′ donne $\theta = 0,08$; θ reste fixe si on continue à envoyer CO^2.

Donc l'action de CO^2 est à rapprocher de celle de CH^2ClCO^2H: elle existe, mais plus faible que pour HCl ou SO^4H^2. L'introduction de ces corps paraît augmenter brusquement pendant un temps très court la vitesse de transformation qui reprend ensuite sa valeur primitive. La courbe $\theta = f(t)$ du titre en fonction du temps semble décalée brusquement vers les θ décroissants au moment de l'action du CO^2 sans que l'allure générale soit modifiée.

Bases.

KOH. — Leur action est plus énergique que celle des acides et même que celle du brome. La potasse aqueuse ou alcoolique ramène instantanément l'éther à l'équilibre, quelle que soit sa teneur initiale en énol. On sait que la potasse peut neutraliser dans certains cas le OH énolique pour donner un dérivé potassé d'énol. Ici encore on pourrait supposer que la formation de ce dérivé entraîne la chute d'indice par disparition de l'énol. Il n'en est rien.

Exemple : Ether $\theta = 0,33$ stable 20′; on ajoute à 13 gr. d'éther 1 goutte de KOH alcoolique $\theta = 0,13$; elle contient environ $5,8 \times 10^{-6}$ molécules; or, pour transformer en dérivé potassé tout l'énol existant il faudrait environ 22×10^{-3} molécules, soit environ une quantité de KOH égale à 4.000 fois celle introduite.

Les résultats restent les mêmes (retour instantané à l'équilibre) avec des titres plus élevés de l'éther et des solutions de KOH plus étendues.

CO^3K^2. — Action analogue à celle de la potasse.

Alcoolate de Na. — Je l'ai employé en solution dans l'alcool absolu évitant aussi bien que possible toute trace d'humidité. Il a une action accélératrice forte, moindre cependant, semble-t-il, que la KOH.

Cette action des alcalis explique l'impossibilité du dosage

chimique du titre en énol par alcalimétrie, puisque la première goutte de KOH introduite amène à l'équilibre.

Effectivement, quel que soit le titre de l'éther utilisé, le virage à la phtaléine est obtenu à la 2e ou 3e goutte de liqueur alcaline. La couleur violette disparaît après quelque temps (à l'abri de CO^2), par suite vraisemblablement de la formation lente de dérivé potassé.

Des deux réactions successives : transformation de l'éther de titre élevé en éther d'équilibre par action catalytique de la potasse et neutralisation par KOH de l'énol d'équilibre, la moins rapide impose évidemment sa vitesse à l'ensemble. On doit conclure de l'impossibilité d'un dosage alcalimétrique que cette 2e réaction (neutralisation) est très lente.

Remarquons à ce sujet que pour l'éther oxalacétique le titre en énol pour l'équilibre est de 90 0/0 environ. Cet éther est dosable *intégralement* par la KOH, comme si sa teneur en énol était de 100 0/0.

Il faut en conclure que la réaction de neutralisation est assez rapide ici pour permettre le titrage. Elle impose encore sa vitesse à l'ensemble, la réaction de transformation catalytique de la cétone en énol étant instantanée (voir plus loin).

Et pour l'éther oxalacétique comme pour l'éther acétylacétique on ne peut pas doser par alcalimétrie la teneur en énol.

NH^3. — L'ammoniaque a aussi une action accélératrice très marquée; j'ai utilisé le gaz ammoniac ou sa solution alcoolique étendue.

Exemple : Ether $\theta = 0{,}35$; en 1' on a $\theta = 0{,}07$ par vapeurs de NH^3.

Les corps utilisés jusqu'ici étaient tous des accélérateurs. Dans les suivants nous aurons surtout des corps indifférents et quelques stabilisateurs. J'ai utilisé pour leur étude des tubes à essais comme il a été dit au début.

Quelques sels.

Borax. — Il a une action analogue à celle des bases, un peu moins énergique.

Exemple : $\theta = 0{,}20$; 1 goutte de solution hydroalcoolique de borax donne en 5' $\theta = 0{,}07$.

$FeCl^3$. — Je l'ai utilisé en solution alcoolique; il a une action accélératrice assez peu énergique, dans la limite peut-être où il contient HCl. Son action est à rapprocher de celle de CO^2 et de CH^2ClCO^2H; j'ai eu une chute brusque de l'indice qui restait fixé à une nouvelle valeur, différente de celle d'équilibre.

Autres sels. — J'ai utilisé d'autres sels, par ex. des sulfates de Fe, Ni, Zn, Mn. du permanganate qui n'ont pas d'action sensible.

Quelques solvants.

En général ils se sont montrés indifférents; tels sont l'éther sulfurique, l'éther acétique, les alcools éthylique et méthylique, l'acétone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone.

Par contre la benzine et le sulfure de carbone paraissent stabiliser légèrement.

Exemple : Ether $\theta = 0,50$; après 3 heures :

Dans les tubes témoins	$\theta = 0,07$
Dans tube avec 1 goutte CS^2....	0,25
— — C^6H^6...	0,20
— — CCl^4...	0,07

Divers produits organiques.

Phénols. — Les expériences suivantes ont toutes été faites avec au moins 2 tubes témoins. En voici 3 à titre d'exemples. J'ai ajouté à 10 cc. d'éther dans chaque tube 1 ou 2 gouttes de solution alcoolique étendue des corps indiqués.

Exemple : Ether $\theta = 0,60$; après 24 heures les titres sont :

Tube témoin pyrex	$\theta = 0,20$
Tube témoin Iéna...............	0,20
Pyrocatéchine	0,48
Résorcine	0,09
Orthocrésol......................	0,20
Métacrésol.......................	0,07
Gaïacol...........................	0,35

Exemple. — Ether $\theta = 0,64$: après 28 heures :

Témoin.......	$\theta = 0,10$	Pyrocatéchine en solution.	$\theta = 0,30$
Phloroglucine.	0,07	1 grain de pyrocatéchine..	0,35
Quinone......	0,50		

Exemple. — Ether $\theta = 0,58$: après 60 heures :

Témoin.......	$\theta = 0,06$	Pyrocatéchine....	$\theta = 0,30$

D'une douzaine d'expériences concordantes, je peux déduire que :

1° Sont des accélérateurs faibles :

La résorcine, le métacrésol, la phloroglucine, les acides anisique, benzoïque, paraoxybenzoïque, cinnamique;

2° Sont indifférents :

L'orthocrésol, le thymol, le vératrol, l'anisol, l'hydroquinone, le camphre, les aldéhydes acétique, benzoïque, l'acide phtalique.

Rappelons que Diekmann stabilise son énol en introduisant des traces d'acide phtalique dans le ballon de distillation. Je n'ai pas obtenu de stabilisation par addition à l'éther distillé de titre élevé de quelques gouttes de solution hydroalcoolique d'acide phtalique ou de traces de cet acide solide;

3° Sont stabilisateurs :

La quinone, l'acide oxalique, la pyrocatéchine et, à un degré moindre, le gaïacol, le salicylate de méthyle, l'acide isophtalique.

Ethers méthyliques d'acides phénols sulfonés.

Ces corps ont été introduits dans la littérature chimique par MM. L. J. Simon et M. Frèrejacque (*C. R.*, t. **176**, p. 900), et je

dois à leur obligeance d'en avoir eu quelques échantillons pour les essais qui vont suivre. Ce sont des corps cristallisés ; je les ai utilisés par introduction dans les tubes à essais de petits cristaux se dissolvant dans l'éther étudié.

Les 3 corps suivants se sont montrés peu actifs :

$C^6H^4\begin{cases} OH & 1 \\ SO^3CH^3 & 2 \end{cases}$ $C^6H^4\begin{cases} OCH^3 & 1 \\ SO^3CH^3 & 2 \end{cases}$ (D) $C^6H^3\begin{cases} OCH^3 \\ CH^3 \\ SO^3CH^3 \end{cases}$

Les 3 corps suivants, au contraire, se sont montrés *stabilisateurs énergiques* .

(A) $C^6H^4\begin{cases} OH & 1 \\ SO^3CH^3 & 4 \end{cases}$ (B) $C^6H^4\begin{cases} OCH^3 & 1 \\ SO^3CH^3 & 4 \end{cases}$

Exemple. — Ether $\theta = 0,58$; après 60 heures :

Tube témoin	$\theta = 0,07$
Pyrocatéchine	0,30
A	0,33
B	0,38
D	0,07

Exemple. — Ether $\theta = 0,65$: après 30 heures :

Témoin	$\theta = 0,07$	Quinone.	$\theta = 0,43$	B ...	$\theta = 0,55$
Pyrocatéchine .	0,25	A	0,52		

Acide déhydracétique.

Ce corps, produit de décomposition par la chaleur de l'éther acétylacétique, est un *accélérateur* énergique :

Exemple. — Ether $\theta = 0,58$; après 2 heures :

Témoin	$\theta = 0,58$
Ac. déhydracétique	0,10

Ether oxalacétique.

Cet éther, même distillé depuis 6 mois et par suite altéré, est parmi les corps étudiés le *stabilisateur* le plus énergique :

Exemple. — Ether $\theta = 0,60$: après 24 heures :

Témoin	$\theta = 0,07$
Quinone	0,15
B	0,25
Ether oxalacétique	0,55

Exemple. — Ether $\theta = 0,25$.

	Après 18 heures.	Après 70 heures.
Témoin	$\theta = 0,07$	$\theta = 0,07$
B	0,12	0,07
Ether oxalacétique	0,23	0,12

Lorsqu'on distille l'éther oxalacétique préparé depuis plusieurs jours, il reste un résidu de distillation qui est, au contraire, accélérateur énergique. Il en est de même du corps obtenu en distillant avec décomposition dans le vide de 1 mm. ce résidu de distillation.

C'est donc bien l'éther oxalacétique et non un de ses produits de décomposition ou d'altération qui possède les propriétés stabilisatrices étudiées.

J'ai essayé enfin de voir si l'action accélératrice d'un corps peut être neutralisée par l'action stabilisatrice d'un deuxième. Un tel fait eût été très intéressant ; il aurait permis de simplifier et de rendre plus précis le titrage de l'énol, en atténuant l'action du Br comme accélérateur. Dans les expériences effectuées, j'ai toujours constaté un ralentissement de la transformation, mais je n'ai jamais obtenu un arrêt complet, analogue à celui que donne le stabilisateur employé seul :

Exemple. — Ether $\theta = 0,65$.

Après 45′ un tube témoin a encore $\theta = 0,65$.

Dans un 2e tube, on introduit 1 gr. de solution alcoolique de Br

En 2′ .... $\theta = 0,07$.

Dans un 3e tube, on a mis une trace de corps B, on a encore après 15′ $\theta = 0,65$; on ajoute alors 1 gr. de solution alcoolique de Br

En 2′	$\theta = 0,50$
3′	0,43
4′	0,38
10′	0,09
12′	0,07

Dans un 4e tube contenant 1 gr. éther oxalacétique, il faut une quinzaine de minutes pour atteindre l'équilibre après introduction du Br.

Si ces propriétés stabilisatrices sont aussi marquées à basse température (— 10°), comme l'action catalytique du Br est moins rapide, on aura intérêt dans le dosage à introduire des traces de stabilisateur. Une étude systématique des dosages dans ces conditions n'a pas été faite; elle peut donner des résultats intéressants.

Conclusions.

On a signalé jusqu'à ce jour les difficultés expérimentales éprouvées pour obtenir de l'éther à haute teneur en énol (asepsie, éviter CO^2, NH^3, fumées de tabac, d'après K. Meyer). Des précisions plus grandes ne semblent pas avoir été données.

D'autre part on a signalé (Diekmann) le rôle stabilisant assez peu marqué de l'acide phtalique.

J'ai étudié systématiquement l'action de quelques accélérateurs et précisé ainsi les précautions d'asepsie à prendre.

J'ai trouvé également des stabilisateurs :

Comme accélérateurs et par activité décroissante, citons les

alcalis, Br, NH^3, la pipéridine, les acides minéraux et divers corps de chimie organique.

Comme stabiliseurs, et par ordre d'importance, citons l'éther oxalacétique, les corps $C^6H^4<\begin{matrix}OH & 1\\ SO^3CH^3 & 4\end{matrix}$, $C^6H^4<\begin{matrix}OCH^3 & 1\\ SO^3CH^3 & 4\end{matrix}$, la quinone, l'acide oxalique, la pyrocatéchine.

Avec l'éther oxalacétique, j'ai conservé 4 jours sans précaution d'asepsie particulière, à la température de 25° et dans l'atmosphère d'un laboratoire, de l'éther à 60 0/0 d'énol. On le conservera longtemps à basse température, en évitant les vapeurs acides ou ammoniacales d'un laboratoire ordinaire.

Ces résultats offrent un intérêt pour l'étude de l'équilibre céto-énolique, surtout si on les étend à des corps autres que l'éther acétylacétique.

Je n'ai pas abordé cette dernière étude. Toutefois j'ai obtenu de l'éther oxalacétique à teneur en cétone supérieure à la teneur d'équilibre. J'ai constaté qu'ici encore l'équilibre était atteint lentement, en l'absence de tout catalyseur.

Mais des traces de Br, de KOH, de ClH donnent immédiatement l'équilibre.

Je n'ai pas étudié de stabilisateur.

Des raisons personnelles m'ont fait renoncer à poursuivre ces recherches; je publie ces quelques résultats susceptibles d'intéresser les chimistes s'occupant d'équilibre céto-énolique. Je remercie respectueusement M. le professeur L. J. Simon qui m'a permis de faire ce travail dans son laboratoire.

N° 87. — Action des rayons ultra-violets sur le lévulose. Production d'oxyde de carbone et d'aldéhyde formique; par MM. BIERRY et Albert RANC.

(9.5.1924.)

Dans une conférence faite au laboratoire de M. Charles Moureu, professeur au Collège de France, et publiée dans la *Bulletin de la Société chimique*, en mars 1924, M. Daniel Berthelot a rappelé qu'il a constaté, en collaboration avec M. Gaudechon, que « sous l'action du rayonnement ultra-violet, toutes les cétoses, et en particulier le lévulose, subissent une décomposition très simple : elles donnent l'alcool correspondant avec dégagement d'oxyde de carbone ».

Nous croyons devoir rappeler qu'antérieurement à MM. Daniel Berthelot et Gaudechon, nous avons mis en évidence, en collaboration avec Victor Henri, la production d'oxyde de carbone et d'aldéhyde formique par action des rayons ultra-violets sur le lévulose. (Voir *C. R.*, séance du 25 juillet 1910.)

Nos expériences ont été faites avec du lévulose purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu, mis en solution à des concentrations de 4 à 10 0/0 dans de l'eau distillée, préalablement privée des gaz dissous par ébullition.

Ces solutions étaient introduites dans de petits ballons de quartz de 30 cc. de capacité et exposées à l'action du rayonnement d'une lampe à mercure en quartz. Ces ballons étaient reliés à l'aide d'un dispositif de tubes spécial à des éprouvettes à gaz placées sur le mercure. Ce dispositif nous a permis d'opérer soit en présence d'air, soit dans le vide, et d'observer le commencement du dégagement des gaz produits dans la réaction.

Nous avons prélevé des échantillons de ces gaz et nous avons constaté que, pendant ces expériences faites, d'une part, à 10-20° et, d'autre part, à 65-70°, ces gaz étaient formés d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'aldéhyde formique.

La solution de lévulose ainsi exposée aux radiations ultra-violettes présente alors une réaction acide, sa conductivité électrique est augmentée, de même que l'abaissement de son point cryoscopique. Si on la soumet à un entraînement par la vapeur d'eau, on trouve, dans le distillat résultant de cette opération, de l'aldéhyde formique.

Nous avons constaté que la transformation du lévulose, par les rayons ultra-violets, se produit à la température de 10 à 20° comme à celle de 60 à 70°, il n'y a qu'une différence de vitesse (1).

Conclusion. — Sous l'influence des rayons ultra-violets, la molécule de lévulose subit une dégradation profonde allant jusqu'à la formation d'aldéhyde formique et d'oxyde de carbone, c'est la première fois que, sans ferment ni agent chimique, on a obtenu une telle dégradation de ce sucre.

N° 88. — Sur les dérivés nitrés du para-aminophénol et de l'acide para-amino-phénoxyacétique, par M. André GIRARD.

(16.4.1924.)

Dans le but de préparer des matières premières pour les travaux de synthèse de Chimie thérapeutique, nous avons, sur le conseil et sous la direction de M. E. Fourneau, repris l'étude des dérivés nitrés du *p*-aminophénol et de l'acide *p*-aminophénoxyacétique.

La plupart des corps de cette série avaient déjà été obtenus, mais pour plusieurs de ces derniers il restait à déterminer les conditions optima de leur obtention et à décrire des méthodes régulières de préparation.

Au cours de ce travail, nous sommes parvenus à isoler le dernier des dérivés du *p*-aminophénol qui restait encore à découvrir : le *dinitré-3.6*.

Nitro-2-amino-4-phénol.

Ce corps a été préparé jusqu'ici par trois méthodes fort indirectes. La plus ancienne, celle de Friedlander et Zeitlin (2) consis-

(1) Voir aussi : Albert RANC, Contribution à l'étude des actions physiologiques de la lumière; action des rayons ultra-violets sur des hydrates de carbone. (Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1914.)

(2) FRIEDLANDER et ZEITLIN, *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 196.

tait à traiter par l'acide sulfurique étendu la méta-nitrodiazobenzène-imide. Un autre mode d'obtention par nitration suivie d'une hydrogénation ménagée de certains colorants *p*-oxyazoïques, fait l'objet d'un brevet allemand (1). Enfin Brand (2) l'a obtenu par transposition à l'aide de l'acide sulfurique de la métanitrophénylhydroxylamine, obtenue elle-même par une réduction électrolytique partielle du dinitrobenzène.

On sait que la nitration directe en milieu sulfurique de l'acétyl (3) ou du benzoylaminophénol (4) conduit au dérivé acidylé de l'acide isopicramique dans lequel les deux groupes nitro occupent les positions ortho par rapport à l'oxhydryle phénolique. La grande tendance à la dinitration des acylaminophénols était jusqu'ici un obstacle à l'obtention du dérivé mononitré. Celui-ci se forme cependant *quantitativement* si on réalise les conditions suivantes : 1° emploi de la quantité calculée d'acide nitrique; 2° agitation très rapide du mélange afin que le réactif nitrant soit immédiatement incorporé à toute la masse; 3° refroidissement énergique pour diminuer la vitesse de la réaction; la température convenable étant elle-même fonction de la rapidité de l'agitation.

Dans un vase cylindrique en aluminium, de 1500 cc., entouré d'un mélange réfrigérant, on dissout 150 gr. d'acétylparaaminophénol dans 450 cc. d'acide sulfurique concentré en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 25°.

Un agitateur, constitué par un tube de verre épais ouvert aux deux bouts, recourbé à angle droit à sa partie inférieure et portant un entonnoir fixé à son extrémité supérieure, brasse la masse à une vitesse de 150 à 200 tours à la minute pendant toute la durée de l'opération.

Le mélange nitrant, constitué par 66 gr. d'acide azotique exempt de vapeurs nitreuses, de densité 1,500, et 250 cc. d'acide sulfurique, est versé lentement par l'entonnoir fixé à l'extrémité de l'agitateur, la température étant maintenue vers —5°.

L'introduction terminée, on abandonne le mélange à la température ordinaire pendant 1 heure, puis on le coule sur 3 kilos de glace pilée qu'on brasse vivement pour éviter la formation de masses gommeuses.

Le *nitro-2-acétylamino-4-phénol* ainsi recueilli est pur; recristallisé dans l'eau il constitue de belles aiguilles jaunes très brillantes F. 159°.

Saponifié par l'acide sulfurique étendu, il fournit le corps décrit par Friedlander et Zeitlin F. 128°. Nous avons vérifié sa constitution en préparant avec lui le *N-diacétyldiaminophénol* F. 222° identique avec le produit d'acétylation du 2.4-diaminophénol.

(1) *D. R. P.* 258.059, 1912.
(2) Brand, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 4007.
(3) Brev. fr. L. Casella, n° 339.142, 2 nov. 1903.
(4) Reverdin et Dresel, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 567.

Nitro-3-acétylamino-4-phénol

En 1891, Hähle (1) signale que la nitration du diacétylparaamino-phénol, dans une partie en volume d'acide azotique fumant, à la température de la glace conduit au dérivé nitré en position 3. Nous avons plusieurs fois répété cette opération en nous plaçant dans les conditions décrites par l'auteur allemand ; nous avons bien obtenu le dérivé cherché mais avec des rendements variant de 25 à 50 0/0, le reste du produit échappant à la nitration et ne pouvant être éliminé que par cristallisation dans l'eau après désacétylation partielle.

En raison de l'importance de ce corps qui sert de point de départ à la préparation de plusieurs dérivés polynitrés, nous nous sommes attaché à préciser les conditions de sa production.

Si on dissout dans l'acide azotique pur et blanc, de densité 1,500, le diacétylparaaminophénol bien desséché en opérant à 0°, il se forme au début de l'opération un peu du dérivé dinitré 3.5, puis très rapidement l'action nitrante s'épuise. Après addition de 100 gr. de substance à 100 cc. d'acide, la nitration reste fort incomplète.

Le même résultat est obtenu avec un acide fumant chargé de vapeurs nitreuses. Si, l'addition du produit étant terminée, on élève lentement la température du mélange, la nitration s'emballe brusquement entre 20 et 30° et l'opération est perdue.

Si on effectue la dissolution du diacétylé à une température supérieure à 0°, la perte par formation du dérivé dinitré devient importante ; le même inconvénient se produit encore lorsqu'on augmente la concentration de l'acide ou sa quantité au-delà d'une certaine limite.

Nous avons réglé comme suit les conditions de cette préparation :

Dans un Erlenmeyer de 2 litres on verse 150 cc. d'acide azotique blanc de D = 1,500, puis en maintenant la température entre —10 et —5° on ajoute, lentement d'abord, puis plus rapidement, 75 gr. de diacétylé. On laisse remonter progressivement la température vers + 5° ; on ajoute de nouveau 150 cc. d'acide, puis lentement une nouvelle portion de 75 gr. de produit, et ainsi de suite en s'arrêtant après addition de 600 cc. d'acide pour 300 gr. de diacétylamino-phénol.

L'introduction terminée, on laisse remonter la température jusqu'à 15° et on l'y maintient pendant 20 minutes. Le rendement s'élève ainsi à 97 0/0 en produit pur (250 gr. de chlorhydrate d'amino-phénol ont fourni après acétylation, nitration, désacétylation par la soude à froid : 280 gr. de *nitro-3-acétamino-4-phénol* absolument pur d'emblée).

Dinitro-3.6-amino-4-phénol.

On sait que l'acide acétylaminophénoxyacétique se laisse aisément nitrer en milieu sulfurique en position 3.6 (2) ; d'autre part, tous

(1) Hähle, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **43**, p. 63.
(2) Reverdin et Bucky, *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. **35**, p. 1109.

les essais d'obtention de ce corps en l'absence d'acide sulfurique, effectués par nous, ont échoué. Raisonnant par analogie, nous avons été amené à penser que le dinitro-3.6-acétamino-4-phénol devait également prendre naissance en milieu sulfurique. L'expérience a confirmé cette hypothèse; toutefois ce corps ne se forme qu'en très faible proportion (inférieure à 5 0/0) et son extraction des eaux-mères acides nous a coûté à l'origine beaucoup d'efforts. Nous l'avons obtenu par la suite régulièrement de la manière suivante :

100 gr. de nitro-3-acétylamino-4-phénol sont dissous dans un mortier avec 350 cc. d'acide sulfurique concentré. D'autre part, on fait dissoudre 52 gr. de nitrate de potasse dans 150 cc. du même acide. On refroidit la liqueur sulfurique à 0° puis on lui ajoute le mélange nitrique en 3 ou 4 fois en agitant vivement et en maintenant la température entre 0 et 10°. On la laisse ensuite s'élever lentement jusqu'à 25° puis on coule dans 3 litres environ d'eau glacée. Le précipité est constitué pour les 19/20ᵉ par le dinitro-2.3-acétylamino-4-phénol (cette méthode constitue, croyons-nous, le meilleur mode de préparation de ce dérivé); on le délaye, encore humide, dans 2 litres d'eau bouillante, on laisse la température descendre jusqu'à 45-50°, puis on filtre. La plus grande partie du dérivé 2.3 reste sur le filtre, tandis que le filtrat renferme la totalité de l'isomère 3.6. Après 24 h. de séjour à la glacière, il abandonne un précipité cristallin hétérogène qu'on recueille et qu'on sèche. L'eau-mère de cette dernière filtration est ajoutée aux eaux-mères acides et l'ensemble est purifié 3 fois au chloroforme. Quant au précipité hétérogène, il est lui aussi traité au chloroforme. Les liqueurs chloroformiques abandonnent à la distillation un résidu, qui, cristallisé dans l'eau, fournit le *dinitro-3.6-acétylamino-4-phénol* tout à fait pur :

OH
NO^2
NO^2
$NH.COCH^3$

En nitrant le nitro-3-acétamino-4-phénol en l'absence d'acide sulfurique, nous n'avons pu obtenir aucune trace de cet isomère; d'autre part, en faisant varier soit la concentration de l'acide sulfurique, soit la température de la réaction, nous n'avons pu modifier sensiblement le rendement qui est de 4 à 5 0/0. Nous avons essayé également sans succès de le préparer par nitration du nitro-2-diacétylaminophénol.

Le dinitro-3.6-acétylamino-4-phénol se présente en belle aiguilles jaune citron; très peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble à chaud et se différenciant de tous les dérivés nitrés du *p*-aminophénol par sa grande solubilité dans les solvants organiques (par ordre décroissant : chloroforme, acétone, éther acétique, acide acétique, alcool méthylique, alcool éthylique, benzène, éther, ligroïne).

Il fond à 144° et se sublime à une température plus élevée. Ses

sels alcalins sont rouges ; très solubles ; ils s'altèrent en présence d'un excès d'alcali avec dégagement de NH^3.

Dissous dans 3 parties en volumes d'acide sulfurique et porté 2 minutes au B.-M., il est saponifié et fournit par précipitation sur la glace le *dinitro-3.6-amino-4-phénol* :

OH
NO^2 — NO^2
NH^2

sous la forme d'une poudre microcristalline, rouge lie-de-vin, qui cristallise dans l'eau chaude ou le benzène en fines aiguilles presque noires à reflets cuivrés.

Ce corps, beaucoup plus stable que son isomère 2.3 fond à 166° et se sublime sans altération avec une remarquable facilité à une température un peu supérieure. Il donne avec les alcalis des solutions violettes très pures. Diazoté en présence d'acide sulfurique il fournit un sel de diazonium jaune clair très peu soluble dans l'eau et se séparant en paillettes très brillantes.

Ce diazoïque traité par l'iodure de potassium en milieu acide fournit quantitativement le *iodo-4-dinitro-3.6-phénol* qui cristallise dans l'eau en paillettes jaune citron très brillantes F. 112°, faiblement entraînable à la vapeur d'eau.

OH
NO^2 — NO^2
I

Nous avons établi avec certitude la constitution de notre nouveau dérivé dinitré par les réactions suivantes :

1° Le corps acétylé surnitré par un mélange sulfonitrique fort, fournit le trinitro-2.3.6-acétylamino-4-phénol ;

2° Le diazoïque décomposé par l'alcool absolu conduit au 2.5-dinitrophénol F. 107°, identique à celui que nous avons préparé par nitration directe du métanitrophénol ;

3° Le même diazoïque décomposé par l'eau bouillante nous a donné quelques cristaux de dinitro-2.5-hydroquinoue F. 136° ;

4° Enfin le sel d'argent du dérivé acétylé, traité par l'iodure de méthyle, nous a permis de préparer la dinitro-2.5-acétyl-4-anisidine décrite par Reverdin et Bucky. F. 176°.

Il nous a paru intéressant de rechercher si la présence d'un NO^2 en para par rapport au groupe nitro voisin de l'amidogène conférait à celui ci une instabilité comparable à celle que Meldola et ses élèves ont observé pour le dérivé dinitré 2.3.

La plus grande stabilité de notre isomère, vis-à-vis de l'eau bouillante, de l'acide sulfurique, de la chaleur faisait prévoir que

cette instabilité du groupe NO^2 en position 3 serait bien moindre que celle observée pour l'isomère de Meldola, En fait, nous ne sommes pas parvenu à la mettre en évidence et, en particulier, l'action prolongée de l'aniline au B.-M. sur le dérivé acétylé n'a pas paru fournir un imidazol.

Acide nitro-2-acétylamino-4-phénoxyacétique

En 1897, Curtiss Howard (1) a obtenu au prix de manipulations assez laborieuses l'acide nitro-2-amino-4-phénoxy-acétique par nitration directe de l'acide aminé. Nous avons préparé très simplement le dérivé acétylé de cet acide en nitrant dans les conditions suivantes l'acide acétylamino-4-phénoxyacétique.

50 gr. de l'acide acétylé bien desséché sont dissous dans 150 cc. d'acide sulfurique à 100 0/0 (2) et nitrés par 25 gr. de nitrate de potasse finement pulvérisé, à la températue de — 5° — 0°. La poudre jaune rosée recueillie après précipitation sur la glace est lavée à l'acétone, puis cristallisée dans l'eau bouillante (17 gr. par litre).

L'acide nitro-2-acétamino-4-phénoxyacétique se présente

$O.CH^2.CO^2H$ (position 1), NO^2 (position 2), $NH.COCH^3$ (position 4)

en belles aiguilles jaune rougeâtre, très friables, anhydres F. 205°, très peu sol. dans l'eau froide, peu sol. dans l'alcool froid, presque insol. dans l'éther et se distinguant de tous les autres dérivés nitrés de cette série par sa très faible solubilité daus l'acétone et l'éther acétique.

Titrage acidimétrique : subst. séchée à 130° = 2.419, NaOH. *n*, 9^{cc},45. Poids moléculaire trouvé : 256 ; calculé : 254.

Acide nitro-3-acétylamino-4-phénoxyacétique.

En 1909, M. Reverdin (3) a montré que l'acide paratoluènesulfonylaminophénoxyacétique pouvait être aisément nitré en position 3 dans certaines conditions. Nous avons cherché à utiliser pour cette nitration l'acide acétylé, de préparation beaucoup plus simple et nous y sommes aisément parvenu.

50 gr. d'acide acétylé sont dissous par chauffage dans 150 cc. d'acide acétique crist. La solution sursaturée, encore tiède est

(1) Howard, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 2106.

(2) L'acide sulfurique pratiquement absolu peut être commodément préparé à partir d'acide sulfurique ordinaire et d'oléum à titre quelconque, sans prise de densité ni dosage, en ajoutant l'oléum à l'acide par petites portions jusqu'à ce qu'un thermomètre plongeant dans la masse n'indique plus d'élévation sensible de température.

(3) Reverdin, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 4112.

versée assez rapidement dans 100 cc. d'acide azotique à 40° Bé maintenu vers 0°. On laisse une heure au repos à cette température puis on précipite sur la glace. Rendement : 55 gr. d'un produit jaune qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude et dont le point de fusion s'élève jusqu'à 174° après complète dessiccation. Ce corps se présente en aiguilles extrêmement fines et enchevêtrées, jaune citron ; très peu sol. dans l'eau froide, assez sol. à chaud, sol. dans l'alcool, extrêmement sol. dans la pyridine, l'acétone, l'éther acétique, insol. dans le chloroforme, le benzène.

Titrage acidimétrique : subst. séchée à 130 : 2.697 ; NaOHn, $10^{cc},5$. Poids moléculaire trouvé : 257 ; calculé : 254.

Saponifié par les acides il donne l'acide nitroaminé F. 185°, décrit par Reverdin.

Soumis à une nitration plus avancée en milieu sulfonitrique, l'acide nitro-3-acétylamino-4-phénoxyacétique nous a fourni, non pas l'acide dinitré 3.6 que nous étions en droit d'attendre, mais bien l'acide dinitré de Howard fondant à 207°, se présentant en aiguilles blanches, se colorant à la lumière et donnant par saponification l'acide aminé F. 214-215°.

Cet acide dont la constitution avait été faussement interprétée par Howard, a fait l'objet d'une nouvelle étude de MM. Reverdin et Dresil *(loc. cit.)*. Ces auteurs lui ont attribué par voie d'élimination la constitution :

$O.CH^2.CO^2H$
NO^2
NO^2
NH^2

Nous avons confirmé cette hypothèse en préparant à l'aide du dinitro-2.3-acétylamino-4-phénate d'argent et de l'éther bromacétique un éther phénoxyacétique acétylé qui, par traitement à l'alcool saturé de HCl, a fourni l'éther aminé dinitré F. 155° identique avec celui que nous avons préparé à partir de l'acide dinitré de Howard.

Au cours de nos travaux dans la série des dérivés nitrés des aminophénols, nous avons été amené à étudier la nitration d'un assez grand nombre de corps, possédant, à côté de fonctions phénoliques libres, des groupements fonctionnels très divers.

En comparant les résultats obtenus, nous pouvons formuler relativement à l'introduction du groupement NO^2 dans la molécule, la règle suivante :

L'oxhydrile phénolique oriente toujours la nitration en ortho et para ; lorsqu'il existe en outre sur le noyau aromatique une ou plusieurs fonctions à influence contrariante, la place qu'occupera le groupement NO^2 n'est pas déterminée par une action résultante, mais uniquement par l'influence prépondérante de la fonction phénolique.

Cette règle semble présenter un caractère de généralité très

remarquable, elle nous a paru vraie dans tous les où l'on met en œuvre l'acide azotique libre.

Il convient cependant d'ajouter qu'elle ne s'applique pas à la méthode de nitration par les oxydes d'azote ni à celle qui utilise, en milieu alcalin, le tétranitrométhaue, décrite dans ces dernières années.

Il est intéressant de noter que la connaissance de cette règle aurait permis d'éviter l'erreur qui a fait attribuer la constitution 2.3.5 au trinitro-2.3.6-acétamino-4-phénol lors de sa découverte, erreur qui ne fut reconnue que plus tard, au prix de beaucoup de travail.

Dans un prochain mémoire sur la série des dérivés nitrés de l'orthoaminophénol, nous aurons l'occasion de donner d'autres exemples et de nous étendre plus longuement sur la portée de cette règle de nitration que nous venons d'énoncer.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.)

N° 89. — Préparation des phénylcarbamates des hydrazones des cyclohexénones; par M. H. MAZOUREWITCH.

(20.3.1924.)

En cherchant un dissolvant approprié pour les semicarbazidosemicarbazones des cyclohexénones (1), j'ai constaté qu'en chauffant ces corps avec un excès d'aniline, il se produit un dégagement d'ammoniaque et que la solution dépose des produits cristallisés nouveaux. La réaction qui a lieu dans ces conditions trouve son

(I) $C_6H_8{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2 + NH^2\text{-}C^6H^5 \rightarrow C_6H_8{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C^6H^5 + NH^3$

(II) $C_6H_8{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C^6H^5 + NH^2\text{-}C^6H^5 \rightarrow C_6H_8{=}N\text{-}NH^2 + CO(NH\text{-}C^6H^5)^2$

(III) $2\ C_6H_8{=}N\text{-}NH^2 \rightarrow C_6H_8{=}N\text{-}N{=}C_6H_8 + NH^2\text{-}NH^2$

(1) *J. soc. Ch. Russe*, t. **45**, p. 1925.

explication dans les travaux de Borsche (1) sur l'action des amines aromatiques sur les semicarbazones des aldéhydes et des cétones. Il y a dégagement d'ammoniaque et formation de phénylcarbamates d'hydrazones; ces derniers réagissent sur une nouvelle molécule d'amine en donnant, comme produits finaux, des azines.

L'action de l'aniline sur les semicarbazones des cétones cycliques α.β-non-saturées devait, par analogie, se produire d'après les schémas ci-dessus.

Etant donné que les semicarbazido-semicarbazones sont peu stables à température élevée et qu'elles peuvent facilement perdre la molécule de semicarbazide fixée sur la double liaison, il était à prévoir que l'action de l'aniline sur ces composés suivrait la même marche qu'avec les semicarbazones.

J'ai étudié l'action de l'aniline sur la semicarbazido-semicarbazone de l'oxyde de mésityle, comme représentant de la série grasse, ainsi que sur les dérivés analogues du 3-méthyl-Δ^2-céto-R-hexène, du 3.5-diméthyl-Δ^2-céto-R-hexène, du 3-méthyl-5-éthyl-Δ^2-céto-R-hexène et du 3-méthyl-5-isopropyl-Δ^2-céto-R-hexène, comme représentants de la série hydrocyclique.

Action de l'aniline sur la semicarbazido-semicarbazone de l'oxyde de mésityle.

5 grammes de semicarbazido-semicarbazone pure sont chauffés avec 20 cc. d'aniline pendant 1 heure; il se dégage de l'ammoniaque et la semicarbazido-semicarbazone se dissout partiellement. Après refroidissement, l'excès d'aniline est éliminé par la vapeur d'eau; le résidu cristallin est filtré et épuisé, à plusieurs reprises, par l'alcool chaud. Il reste 2gr,6 de petits cristaux jaunâtres, insolubles dans l'alcool, l'éther, le benzéne et le chloroforme; P. F. 228-230° avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1610; N, 65cc,5 (à 13° et 742 mm.); subst., 0gr,1199; N, 49cc,1 (à 16°,5 et 745 mm.). — Trouvé : N 0/0 46,90 et 46,64. — Calculé pour l'hydrazo-dicarbonamide $C^2H^6O^2N^4$, : N 0/0, 47,45; calculé pour l'urazol $C^2H^3O^2N^3$: N 0/0, 41,58.

Les propriétés de ce corps, ainsi que les résultats de l'analyse se rapprochent le plus de celles de l'hydrazo-dicarbonamide. L'eau-mère alcoolique, obtenue par épuisement du produit brut dépose, après concentration, de petits cristaux bruns, aiguilles, insolubles dans l'eau et dans le benzène et se décomposant vers 234-236°.

Analyse. — Subst., 0gr,0852; N, 11cc,5 (à 15°,5 et 748 mm.); subst. 0gr,1155; N, 13cc,7 (à 16° et 752 mm.). — Trouvé : N 0/0, 13,81 et 13,60.

Ces résultats indiquent que la semicarbazido-semicarbazone de l'oxyde de mésityle se décompose, par chauffage avec l'aniline, en ses composants; ces derniers donnent de l'hydrazodicarbonamide, à côté du corps P. F. 234-236°. Ce dernier possède les propriétés de la diphénylurée sym., que nous avons de même obtenue

(1) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 429, t. **37**, p. 3177, t. **38**, p. 831.

à partir de la semicarbazido-semicarbazone de l'éthyl-méthyl-cyclohexénone.

Action de l'aniline sur la semicarbazido-semicarbazone de la méthylcyclohexénone.

4 gr. de semicarbazido-semicarbazone sont chauffés avec 20 cc. d'aniline, à légère ébullition, pendant 3/4 h. La réaction se fait avec dégagement d'ammoniaque et dissolution complète de la semi-carbazido-semicarbazone. Par refroidissement il se forme un dépôt de cristaux blancs. On chasse l'aniline par la vapeur d'eau, on filtre le résidu cristallin et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient, après plusieurs cristallisations, 1 gr. de petits cristaux aiguillés, légèrement jaunâtres, fusibles à 173–174° avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1735; N, 26cc,7 (21° et 742 mm.). Subst., 0gr,1355; N, 21cc,3 (22° et 740 mm.). — Trouvé : N 0/0 17,09 et 17,32. — Calculé pour $C^{14}H^{17}N^{3}O$: N 0/0, 17,28.

Action de l'aniline sur la semicarbazone de la méthylcyclohexénone.

3 gr. de semicarbazone brute sont chauffés avec 25 cc. d'aniline, pendant 1/2 h. à légère ébullitiou. On obtient, après élimination de l'aniline, 4 gr. de produit brut qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de petits cristaux aiguillés, légèrement jaunâtres, fusibles vers 173-174° avec décomposition.

Analyse. — Subst., 0gr,1542; N, 22cc,4 (15° et 748 mm.). Subs., 0gr,1288; N, 19cc,4 (16° et 746 mm.). — Trouvé : N 0/0, 16,75 et 17,23. — Calculé pour $C^{14}H^{17}N^{3}O$: N 0/0, 17,28.

Ebullioscopie dans le chloroforme. — Dissolvant, 20gr,24. Subst., 0gr,0512, 0gr,1028, 0gr,1627. — Augment. du P. Eb., 0°,045, 0°,085 et 0°,100. — Trouvé : P. M. = 201,8, 214,5 et 288,5 (moyenne = 234,9). — Calculé pour $C^{14}H^{17}N^{3}O$: P. M. = 243.

Tous ces résultats indiquent qu'il se forme la phénylsemicarbazone de la méthyl-cyclohexénone $C^{14}H^{17}N^{3}O$.

Une petite quantité (0gr,2) du produit brut, recristallisée dans une grande quantité d'eau chaude, a déposé par refroidissement des cristaux blancs, cotonneux, jaunissant à l'air. Ce produit commence à brunir vers 170° et fond à 195-198° en se décomposant. Il n'a pas été étudié de plus près.

Action de l'aniline sur la semicarbazido-semicarbazone de la diméthyl-cyclohexénone.

Dans l'un des essais, j'ai chauffé 4 gr. de semicarbazido-semicarbazone avec 25 cc. d'aniline, pendant une 1/2 heure; dans un autre, 2 gr. du même produit avec 20 cc. d'aniline, pendant 2 h. 1/2. Dans les deux cas il y a abondant dégagement d'ammoniaque et dissolution complète du produit. L'isolement du produit

de la réaction a été fait comme dans les cas précédents. Après 2-3 cristallisations dans l'alcool, on obtient de petites aiguilles blanches P. F. 191-192° (décompos.). Le rendement en produit pur a été de 0gr,5 dans le premier essai et de 0gr,7 dans le deuxième.

Analyse. — Subst., 0gr,1809; N, 27cc,4 (21°,5 et 743 mm.). Subst., 0gr,1501; N, 23cc,4 (22° et 742 mm.) — Trouvé : N 0/0, 16,79 et 17,22. — Calculé pour $C^{13}H^{19}N^3O$: N 0/0, 16,34.

Action de l'aniline sur la semicarbazone de la diméthylcyclohexénone.

On chauffe 4 gr. de semicarbazone avec 20 cc. d'aniline pendant 20-25 min. Le produit brut, épuisé à l'alcool chaud, a laissé environ 1 gr. d'un produit insoluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme et fondant vers 233-234° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0gr,0883; N, 41cc,0 (16°,5 et 744 mm.). Subst., 0gr,1088; N, 44cc,4 (14° et 744 mm.). — Trouvé : N 0/0, 46,98 et 47,01. — Calculé pour l'hydrazo-dicarbonamide $C^2H^6O^2N^4$: N 0/0, 47,45.

La partie du produit brut soluble dans l'alcool forme, après plusieurs cristallisations dans ce dissolvant, de petits cristaux blancs P. F. 189-190° identiques au produit obtenu à partir de la semicarbazido-semicarbazone.

Ebullioscopie dans le chloroforme. — Dissolvant : 22gr,68. Subst., 0gr,1134, 0gr,2126 et 0gr,2937. — Augmentation du P. Eb. = 0°,075, 0°,145 et 0°,153. — Trouvé : P. M. = 239,3, 232,0 et 303,8 (moyenne = 258,4). — Calculé pour $C^{13}H^{19}N^3O$: P. M. = 257.

Le produit principal de la réaction est, par conséquent, la phénylsemicarbazone de la diméthycyclohexénone.

Action de l'aniline sur la semicarbazido-semicarbazone de la méthyl-éthylcyclohexénone.

On chauffe la semicarbazido-semicarbazone avec l'aniline pendant une 1/2 heure et on isole le produit de la même manière que dans les cas précédents. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on isole de petits cristaux P. F. 168-169°.

Analyse. — Subst., 0gr,1235; N, 17cc,7 (20° et 748 mm.). Subst., 0gr,1130; N, 16cc,1 (19° et 752 mm.). — Trouvé : N 0/0, 16,11 et 16,19. — Calculé pour $C^{15}H^{21}N^3O$: N 0/0, 15,49.

En traitant les cristaux obtenus à partir des eaux-mères alcooliques du produit précédent par la ligroïne, on obtient une partie insoluble dans ce dissolvant. Recristallisé dans l'alcool, dans lequel il est très peu soluble, ce corps se présente sous forme de fines aiguilles, qui se décomposent vers 233-234°.

Analyse. — Subst., 0gr,1021; N, 12cc,6 (20° et 752 mm.) Subst. 0gr,1361; N, 16cc,7 (24° et 750 mm.). — Trouvé : N 0/0, 13,90 et 13,52.

En traitant 8 gr. du produit brut par l'alcool, j'ai, d'autre part, obtenu 0gr,5 d'une poudre insoluble dans ce dissolvant, ainsi que

dans l'eau, la ligroïne, le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, P. F. 210-211° (avec décompos.). Ce corps n'a pas été étudié de plus près.

Action de l'aniline sur la semicarbazone de la méthyl-éthylcyclohexénone.

La réaction a été faite comme dans les cas précédents. Par cristallisation dans l'alcool, on isole des cristaux incolores, P. F. 169-170°, identiques au produit obtenu à partir de la semicarbazido-semicarbazone.

Analyse. — Subst., 0gr,1512; N 0/0, 20cc,3 (15°,5 et 752 mm.). Subst., 0gr,1465; N, 19cc,6 (13° et 740 mm.). — Trouvé N 0/0, 15,32 et 15,38. — Calculé pour $C^{16}H^{21}N^{3}O$: N 0/0 15,49.

Ces résultats montrent qu'il se forme, dans les deux cas, comme produit principal, la phénylsemicarbazone de la méthyléthycyclohexénoue $C^{16}H^{21}N^{3}O$. Toutefois, l'action de l'aniline sur la semicarbazone donne un produit plus pur. Ceci est prouvé par les résultats de l'analyse ainsi que par le fait que, dans le cas de la semicarbazido-semicarbazone, nous avons pu isoler les deux produits secondaires, fusibles respectivement à 233-234° et à 210-211°. Le premier n'est autre chose que de la diphénylurée, tandis que la constitution du deuxième reste inconnue.

Action de l'aniline sur la semicarbazido-semicarbazone de la méthyl-isopropylcyclohexénone.

La réaction a été faite dans les mêmes conditions que précédemment. Le produit brut, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, donne une masse cristalline P. F. 152-153° (avec décomp.). On obtient, à côté de ce corps, une poudre blanche, insoluble, qui n'a pas été étudiée.

Analyse. — Subst., 0gr,1557; N, 21cc,1 (21° et 755 mm.). Subst., 0gr,1163; N, 15cc,4 (15° et 745 mm.). Subst., 0gr,1035; N, 14cc,1 (22° et 752 mm.). — Trouvé : N 0/0, 15,28, 15,12 et 13,27. — Calculé pour $C^{17}H^{23}N^{3}O$: N 0/0, 14,74.

Il se forme, par conséquent, la phénylsemicarbazone de la méthyl-isopropylcyclohexénone.

Un chauffage peu prolongé des semicarbazones et des semicarbazido-semicarbazones avec de l'aniline conduit donc, dans tous les cas étudiés, à la formation de phényl-semicarbazones des cyclohexénones (phénylcarbamates des hydrazones des cyclohexénones).

La suite de réactions indiquée plus haut, s'arrête, par conséquent, à sa première phase, ce qui concorde d'ailleurs, avec les résultats de Borsche (1), qui signale que chez les semicarbazones des cétones, la réaction ne dépasse généralement pas le stade de la formation des phénylsemicarbazones.

(1) Borsche. *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 4297.

Seule la semicarbazido-semicarbazone de l'oxyde de mésityle ne donne pas de phénylsemicarbazone, mais uniquement des produits provenant de réactions secondaires.

Toutes les phénylsemicarbazones cristallisent très bien dans l'alcool et peuvent servir pour la caractérisation des cyclohexénones.

On doit pouvoir obtenir les mêmes corps, soit par action de l'aniline sur les produits de condensation des cétones avec l'amino-uréthane, soit par action directe de la phénylsemicarbazide sur les cétones cycliques.

La vérification expérimentale de cette dernière conclusion n'a pas encore pu être réalisée, en raison des conditions difficiles de la vie actuelle.

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de M. le prof. S. N. Reformatsky.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Kieff.)
1919-1920.

N° 90. — Composition des essences de térébenthine du pin laricio d'Autriche (p. laricio Austriaca) et du pin laricio d'Espagne; par M. G. DUPONT et Mlle M. BARRAUD.

(1.4.1924.)

Le pin noir d'Autriche (pinus laricio austriaca) est exploité couramment pour la résine dans l'Europe centrale et donne la majeure partie des essences fabriquées dans ces régions.

D'autre part, en Espagne, une autre variété de pin laricio, dénommée dans le pays « pinus salgareño » est très répandue dans les régions montagneuses et très souvent exploitée pour la résine (1).

Il nous a paru intéressant d'étudier parallèlement ces deux essences, intéressantes, à la fois, par leur importance industrielle et par l'occasion qu'elles offraient d'observer l'influence, sur la nature chimique des essences, des légères différences de faciès qui distinguent ces deux variétés de pins.

Pin laricio d'Autriche.

Nous sommes partis de 3 litres environ d'essence de pin laricio (provenant d'une quinzaine de kilos d'une gemme moyenne, récoltée spécialement, par les services de l'Ecole forestière de Nancy, dans la forêt domaniale de la Coubre).

Soumise à la distillation fractionnée à l'aide d'une de nos colonnes de 2 mètres à déflegmateur, cette essence nous a donné le fractionnement indiqué dans le tableau I.

(1) D'après la « Flora forestal » espagnole *di Laguna y Villanueva* le nom de Piño Salgareño désigne le pin Laricio des Pyrénées.

TABLEAU I.

Essence de pin laricio d'Autriche.

Fractions	Poids	Ébullition sous 17 mm.	Rotations sur 10 cm. (1)			$\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$	d_{15}	n_J
			α_J	α_V	α_I			
1	110gr	62°5	— 35,57	— 40,30	— 68,36	1,1322	0,8621	1,4625
2	191	»	— 35,65	— 40,38	— 68,50	1,1325	0,8615	1,4620
3	205	»	— 35,70	— 40,42	— 68,60	1,1322	0,8615	1,4530
4	168	»	— 35,72	— 40,47	— 68,72	1,1328	0,8617	1,4625
5	202	»	— 35,70	— 40,44	— 68,70	1,1327	0,8620	1,4630
6	216	»	— 35,75	— 40,50	— 68,80	1,1330	0,8621	1,4625
7	176	»	— 35,75	— 40,51	— 68,80	1,1330	0,8621	1,4625
8	189	»	— 35,75	— 40,51	— 68,80	1,1330	0,8621	1,4625
9	182	»	— 35,80	— 40,58	— 68,87	1,1335	0,8621	1,4625
10	210	»	— 35,80	— 40,58	— 68,87	1,1335	0,8621	1,4625
11	181	»	— 35,79	— 40,55	— 68,87	1,1335	0,8621	1,4625
12	197	»	— 35,82	— 40,60	— 68,87	1,1335	0,8621	1,4625
13	176	»	— 35,85	— 40,65	— 69,10	1,1338	0,8623	1,4619
14	124	»	— 35,87	— 40,61	— 69,15	1,1342	0,8623	1,4619
15	60	65	— 34,58	— 39,13	— 66,40	1,1316	0,8622	1,4620
16	115	»	— 6,00	— 7,30	inv.	1,1230	0,8915	1,4830

(1) Pour les raies jaune (α_J), verte (α_V) et indigo (α_I) de l'arc au mercure.

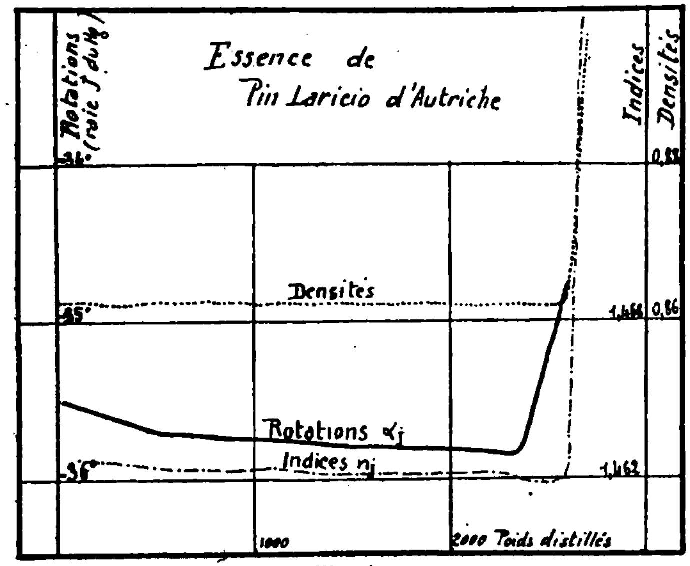


Fig. 1.

Les courbes de la fig. 1 indiquent l'allure du fractionnement. Les propriétés présenteut une constance remarquable durant la presque totalité de la distillation; nous devons signaler seulement une légère montée du pouvoir rotatoire au début de la distillation, mais nous avons montré (1) que le pinène pur se sépare à la distillation, avec les colonnes très efficaces que nous utilisons, en fractions de tête plus riches en pinène inactif que les fractions suivantes.

De cette homogénéité du produit, nous pouvons conclure que 95 0/0 environ sont formés d'un même constituant. Ce constituant n'est autre que du *pinène lévogyre* qui a été caractérisé, d'une part, par ses propriétés physiques (dispersion rotatoire $\frac{\alpha_v}{\alpha_J} = 1{,}133$, indice, densité), d'autre part par la formation de nitrosochlorure. La constance de la dispersion rotatoire montre d'antre part, que le nopinène est pratiquement absent de cette essence (2).

Donc, 95 0/0 environ de l'essence sont constitués de pinène lévogyre.

Il reste à étudier la nature des queues. Dans ce but, nous avons également soumis ces queues à un fractionnement par distillation, et obtenu les résultats suivants :

Distillation des queues de laricio d'Autriche.

TABLEAU II.

(Masse distillée 193 gr.)

Fractions	Ébullition sous 13 mm.	Poids	Rotations sur 10 cm.			$\frac{\alpha_v}{\alpha_J}$	d_{15}	n_D^{25}
			α_J	α_v	α_i			
Appareil distillatoire. — Colonne à plateaux de 1 mètre.								
1	62-65°	96gr	— 21,00	— 23,53	— 37,83	1,120	0,8565	1,4678
Appareil distillatoire. — Colonne Vigreux.								
2	80-85	19	+ 11,02	+ 14,03	+ 25,41	1,273	0,8571	1,4810
3	85-110	6	+ 9,10	+ 10,64	+ 20,15	1,169	0,8972	1,4863
4	112-115	13	— 27,20	— 31,48	— 62,50	1,155	0,9470	1,4855
5	134-140	18	— 15,50	— 18,61	invis.	1,200	0,9316	1,4958
6	140-177	4	+ 16,50	+ 18,70	»	»	0,9262	1,5040
7	180-200	14	+ 45,62	invis.	»	»	0,9452	1,5121
8	résidu	15	»	»	»	»	»	»

(1) G. Dupont et L. Desalbres, *Bull. Soc.* (4), 1923, t. **33**, p. 1252.

(2) Toutefois, M. Rouin ayant trouvé dans le galipot de ce pin lari-

Les courbes de la fig. 2 montrent l'allure des résultats obtenus. La composition de ces produits de queues se révèle donc comme assez complexe. Voici les constituants que nous avons pu identifier :

Fraction 2 (80-85°). — Cette fraction traitée par l'acide bromhydrique, donne du bromhydrate de limonène (F. 63-64°, n'abaissant pas le point de fusion du bromhydrate de limonène).

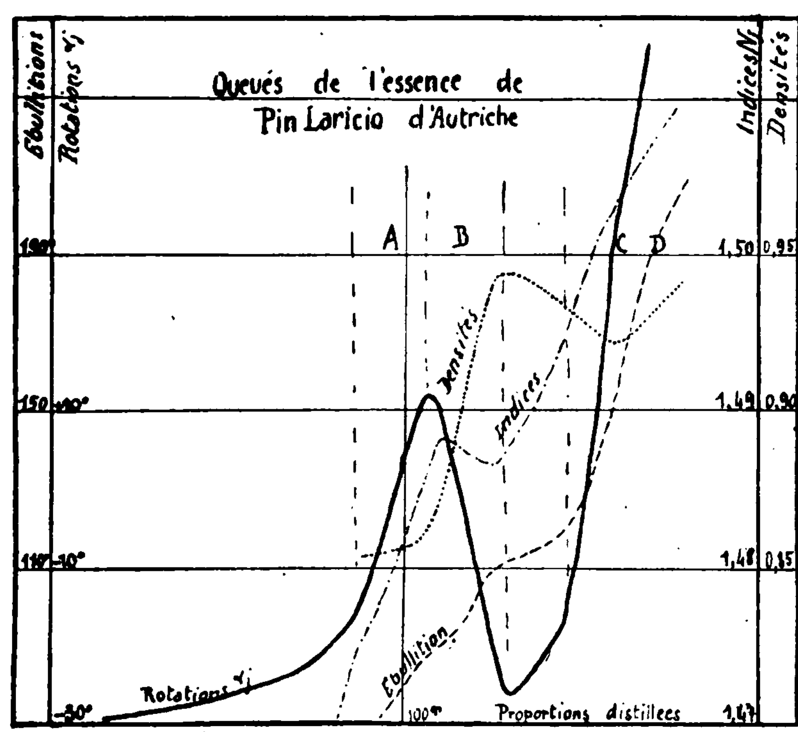


Fig. 2.

Le nitrosochlorure obtenu fond cependant nettement au-dessous du nitrosochlorure de limonène (F. 94°).

La présence du limonène (ou de dipentène) est normale car on sait que ce carbure peut se former par isomérisation du pinène, mais ce limonène, devrait, dans ce cas, être inactif ou lévogyre comme le pinène qui lui a donné naissance. Or, la fraction 2 est fortement dextrogyre; il semble donc que nous ayons là, comme d'ailleurs dans les queues de l'essence du pin maritime, un consti-

cio, une faible quantité d'acide dextropimarique, et nos recherches nous ayant conduit à admettre une corrélation entre la présence de cet acide dans le galipot, et celle du nopinène dans l'essence, nous avons repris la recherche du nopinène et réussi à le caractériser, en très petite quantité, par la formation du nopinate de soude, dans la fraction I des produits de queues ($\alpha_j = -21°,00$).

tuant dextrogyre particulier, peut-être un *carène* (1). Malheureusement, la faible quantité de produit que nous possédions ne nous a pas permis de résoudre complètement cette question.

Fractions 4 et 5. — Ces fractions sont nettement un mélange où dominent deux corps principaux.

Nous avons tout d'abord recherché dans ce mélange les éthers. Nous avons trouvé, dans la fraction 4, par saponification à la potasse alcoolique, une disparition de 2^{gr},98 de KOH pour 100 gr. de produit ce qui, calculé en acétate terpénique, correspondait à 10,43 0/0. La quantité de produit traité était trop faible pour déterminer la nature de l'éther contenu-

La fraction 5, d'autre part, redistillée sur le sodium, s'est montrée à l'analyse, constituée par un sesquiterpène (C : 87,0/0; H : 11,86 0/0). Ce sesquiterpène est caractérisé par un bromhydrate cristallisé, fusible à 115-115°,5. Il donne, comme les autres sesquiterpènes, des réactions colorées avec les réactifs des cholestérines :

Anhydride acétique + SO^4H^2, coloration verte, virant au violet, puis au noir.

Acide acétique + SO^4H^2, coloration rouge, virant au bordeaux.

Enfin, dans les produits de queues, passe, vers 180-200°, un composé dextrogyre, probablement un alcool sesquiterpénique que nous n'avons pu étudier faute de matière. Ces divers produits de queue sont, d'ailleurs, souillés de produits d'oxydation du pinène, dont la nature précise est complexe et encore bien mal déterminée.

En résumé, nous voyons que la composition de ces queues d'essence de Laricio d'Autriche se rapproche beaucoup de celles de l'essence de pin maritime. La composition totale de l'essence est, en gros, voisine de :

Pinène lévogyre	96 0/0
Carbure dextrogyre (+ limonène ?)	1
Sesquiterpène	1
Ethers, produits d'oxydation, produit dextrogyre de queues	2

Essence du pin Laricio d'Espagne (Pino Salgareño).

Nous avons ici, obtenu au fractionnement, les résultats indiqués dans le tableau III.

Comme pour le pin laricio d'Autriche, la majeure partie de l'essence est encore constituée par du pinène pratiquement exempt de nopinène. Mais *le pouvoir rotatoire de ce pinène est inférieur à celui du pin laricio d'Autriche.*

(1) Et dans cette hypothèse, la formation de bromhydrate de limonène s'explique puisque l'acide bromhydrique donne, avec le carène, un mélange des bromhydrates de limonène et de sylvestrène.

TABLEAU III.

Distillation fractionnée avec une colonne de 2 mètres (sous 13-14 mm), *de* 1^{lit},500 *d'essence de pin laricio d'Espagne.*

Fractions	Poids	Rotations sur 10 cm.		n_D^{25}	d_{15}
		α_J	α_V		
1	43gr	— 20,65	— 23,33	1,4546	0,8620
2	46	— 20,70	— 23,45	1,4557	0,8620
3	82	— 20,85	— 23,60	1,4565	0,8621
4	79	— 20,90	— 23,67	1,4570	0,8620
5	71	— 20,93	— 23,75	1,4570	0,8621
6	60	— 20,96	— 23,78	1,4570	0,8617
7	89	— 20,94	— 23,74	1,4569	0,8617
8	80	— 20,92	— 23,72	1,4570	0,8610
9	72	— 20,96	— 23,75	1,4568	0,8615
10	60	— 21,00	— 23,80	1,4570	0,8616
11	83	— 24,00	— 23,80	1,4570	0,8615
12	82	— 21,05	— 23,82	1,4570	0,8616
13	75	— 21,06	— 23,86	1,4570	0,8615
14	98	— 21,15	— 23,90	1,4570	0,8618
15	55	— 21,17	— 23,95	1,4570	0,8610
16	76	— 20,70	— 23,34	1,4600	0,8630
17	138	queues		»	»

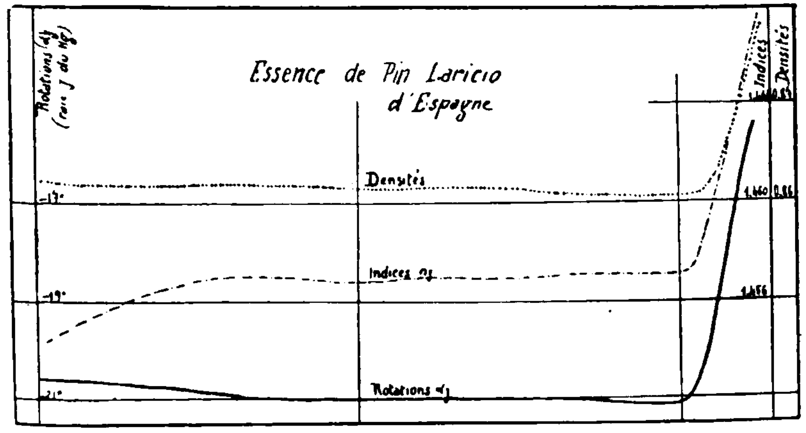


Fig. 3.

Nous avons ici, comme pour l'essence précédente, étudié les

queues de distillation. Au fractionnement elles nous ont donné les résultats suivants :

TABLEAU IV.

Distillation dans le vide (10-12 mm.), *de* 315 *gr. de queues.*

Fractions	Ébullition sous 12 mm.	Poids	Rotations sur 10 cm.			$\frac{\alpha_V}{\alpha_J}$	d_{15}	n_D^{25}
			α_J	α_V	α_I			
1	62-65°	47gr	— 21,61	— 27,82	— 44,88	1,1290	0,8544	1,4708
2	62-65	120	— 37,50	— 42,47	— 70,25	1,1325	0,8559	1,4713
3	68-75	12	— 37,05	— 42,08	invis.	1,1357	0,8651	1,4775
4	110	9	»	»	»	»	0,9281	1,4903
5	112-125	21	— 9,75	— 11,37	invis.	1,1456	0,9383	1,4910
6	134-140	31	+ 22,37	+ 25,93	invis.	1,1591	0,9267	1,4980
7	160-200	29	+ 85 env.	invis.	invis.	»	0,9261	1,5130
8	résidu	30	»	»	»	»	»	»

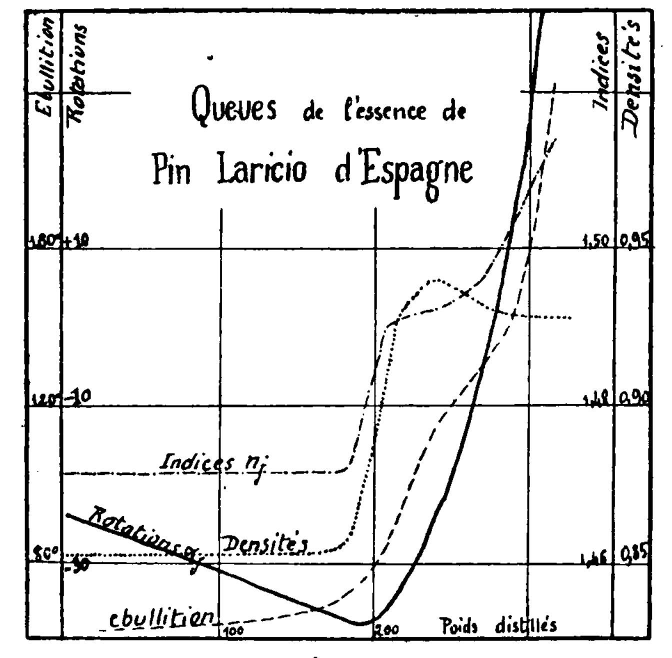


Fig. 4.

Si nous comparons ces résultats à ceux trouvés pour le pin laricio d'Autriche, nous faisons les remarques suivantes :

1° Nous n'avons pas, vers 70°/12 mm. (fraction 2) de fraction dextrogyre, comme dans le cas du laricio d'Autriche, mais au contraire une fraction plus lévogyre que le pinène initial. Cette fraction est bien constituée, ici, par du *limonène gauche*, caractérisé par son bromhydrate F. 63-64° et son nitrosochlorure F. 100°).

2° Dans la fraction bouillant vers 112-115°/12 mm. (fraction 5) nous avons, comme pour l'essence d'Autriche, recherché les éthers et nous avons trouvé 12,63 0/0 d'éther (calculé en acétate terpénique);

3° Dans la fraction bouillant vers 134-140°/12 mm. nous avons après redistillation sur le sodium, caractérisé un *sesquiterpène*, donnant avec les réactifs des cholestérines, des réactions colorées voisines de celles du sesquiterpène du laricio d'Autriche.

Anhydride acétique + SO^4H^2, coloration *vert* virant au *bleu* puis au *noir*.

Acide acétique + SO^4H^2, coloration *rouge* virant au *bordeaux*.

Enfin, dans les fractions de queues, nous retrouvons la fraction fortement dextrogyre déjà rencontrée dans l'essence d'Autriche. La composition de l'essence de pin laricio d'Espagne est donc, en définitive voisine de la suivante :

Pinène lévogyre	90 0/0
Limonène lévogyre	4
Sesquiterpène	1.5
Produits d'oxydation et divers	4.5

Donc, en résumé, les essences de térébenthine provenant de ces deux variétés de pin laricio, le laricio d'Autriche et le laricio d'Espagne, sont, au point de vue industriel, pratiquement identiques. Elles présentent toutefois des différences notables :

1° Toutes les deux sont en grosse partie, constituées de pinène, mais le pouvoir rotatoire est nettement inférieur pour l'essence espagnole ;

2° Les queues sont plus abondantes dans l'essence de laricio d'Espagne (au moins pour l'échantillon étudié par nous) que dans celle d'Autriche. Elles sont différenciées par la présence de fractions dextrogyres terpéniques pour l'essence d'Autriche, qui est remplacée par une fraction assez abondante de limonène lévogyre dans l'essence espagnole ;

3° Les deux essences contiennent une certaine proportion de sesquiterpène, mais nous avons trouvé des points de fusion différents pour les bromhydrates des deux sesquiterpènes obtenus ; ces corps ne doivent donc pas être identiques.

Enfin les deux essences possèdent, dans les parties les plus hautes de distillation, un produit dextrogyre très actif encore mal déterminé.

Au point de vue de l'intérêt industriel, l'étude qui précède montre que ces essences de pin laricio sont une source précieuse de pinène lévogyre pur.

C'est, jusqu'à présent, la seule essence que nous connaissions

constituée à peu près exclusivement de pinène lévogyre pur, tandis qu'un certain nombre d'autres (particulièrement celle du pin d'Alep) constituent une source abondante de pinène dextrogyre. Nous avons montré (1) l'intérêt que présentait, pour certaines synthèses, l'utilisation du pinène inactif. Le mélange convenable des essences redistillées de pin d'Alep et de pin Laricio permettra aisément, et industriellement, d'obtenir cette matière première.

Fait au laboratoire de l'Institut du Pin
(Institut des recherches agronomiques).

N° 91. — Réaction d'oxydation provoquée par des métaux; par MM. J. ALOY et A. VALDIGUIÉ.

(28.4.1924.)

Les recherches fondamentales de Gabriel Bertrand ont établi le rôle essentiel des métaux comme catalyseurs biologiques d'oxydation; l'activité de la laccase est due au manganèse qu'elle renferme. Le même rôle semble dévolu au fer dans l'hémoglobine et dans certains ferments oxydants, au cuivre dans l'hémocyanine du sang des crustacés et au vanadium qui entre dans la composition du pigment sanguin des tuniciers (2).

Nous avons montré également que les divers composés du cuivre donnent les réactions des oxydases et des peroxydases (3).

D'autres métaux qu'on ne retrouve pas dans les principes constitutifs des êtres vivants peuvent jouer le même rôle; tel est le cas du cerium bien étudié par Job.

Il nous a paru intéressant d'étendre ces recherches. Nous avons constaté que les sels organiques d'urane, en particulier l'acétate, provoquent la transformation de l'hydroquinone en quinhydrone comme le manganèse dans les expériences de Bertrand.

Oxydation de $C^6H^4(OH)^2_{1.4}$ par $(CH^3CO^2)^2Uo^2$.

Si dans un flacon de 250 cc. renfermant 50 cc. de solution d'hydroquinone à 3 0/0 on ajoute 5 cc. de solution d'acétate d'urane à 2 0/0, l'addition d'acétate d'urane colore la solution d'hydroquinone en rouge intense. Cette coloration est due à l'action du sel d'urane sur les phénols (4). La réaction s'arrête là; même après 24 heures d'exposition à l'air on n'observe aucune autre modification.

Mais si l'on soumet ce flacon à une agitation mécanique pendant 18 à 24 heures il se produit un abondant précipité de quinhydrone.

Un flacon témoin ne contenant que la solution d'hydroquinone agité dans les mêmes conditions ne donne pas lieu à la production de cristaux. La solution prend simplement une coloration rosée.

(1) G. Dupont, les essences de térébenthine, *loc. cit.*, p. 270.
(2) Henze, *Zeit. f. physiol., Ch.* 1910, Bd **72**, p. 494.
(3) Aloy et Valdiguié, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 572.
(4) J. Aloy, *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **29**, p. 610; 1905, t. **33**, p. 860.

Le mécanisme de la réaction paraît le suivant : L'acétate d'urane est réduit à l'état de sel uraneux qui se suroxyde au contact de l'air et cède une partie de son oxygène à l'hydroquinone.

Nous avons constaté une absorption très nette d'oxygène concomittante à la production de quinhydrone.

L'acétate d'urane employé possède une réaction nettement acide et nous avons vérifié que l'addition de quelques gouttes d'acide acétique ou même d'acide chlorhydrique au 1/100 n'empêche pas la formation de quinhydrone. Toutefois, une proportion notable d'acide minéral exerce une action empêchante.

En dehors des métaux déjà cités (Mn–Fe–Cu–Va–U), la présence des divers sels de la plupart des autres métaux usuels ne donne pas lieu à la formation de quinhydrone dans les conditions que nous venons d'indiquer, c'est-à-dire par agitation prolongée d'une solution d'hydroquinone à 3 0/0.

Cela n'est pas dû à l'absence de pouvoir oxydant de ces substances, mais plutôt à ce que la formation de quinhydrone ne constitue pas une réaction suffisamment sensible.

Nous avons cherché à accroître la sensibilité de la réaction par la production d'une matière colorante et nous y sommes parvenus par addition à l'hydroquinone d'un sel ammoniacal.

Réactif d'oxydation modifié ($C^6H^4(OH)^2_{1,4}$ + NH^4Cl).

L'addition d'un sel ammoniacal à la solution d'hydroquinone fait apparaître sous l'influence des oxydants une coloration rouge intense. Le sel ammoniacal qui convient le mieux paraît être le chlorhydrate. Ce sel qui, en solution, présente une réaction acide ne provoque pas à lui seul l'oxydation de l'hydroquinone.

Pour manifester le pouvoir oxydant d'une substance, il suffit de la mettre en contact avec une solution d'hydroquinone à 3 0/0 additionnée de 1/10 du volume de NH^4Cl à 5 0/0. Il se produit lentement à froid, et rapidement au B.-M. bouillant, une coloration rouge.

La matière colorante est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme qui l'enlèvent à la solution aqueuse. Par évaporation de la solution éthérée l'on obtient des aiguilles brunes que l'acide sulfurique concentré colore en bleu.

Les réducteurs (chlorure stanneux et l'hydrogène naissant) donnent un leuco-dérivé qui reproduit la matière colorante par action de l'eau oxygénée.

Les réactions de cette substance, dont nous poursuivons l'étude, la rapprochent des quinones imides.

Sa production est due à l'action du sel ammoniacal sur la quinone qui prend naissance au début de l'oxydation.

Le réactif hydroquinone + chlorhydrate d'ammoniaque est influencé par les oxydants les plus variés.

Nous avons ainsi constaté tout d'abord, que les divers métaux considérés comme des catalyseurs des oxydations biologiques provoquent la formation de la matière colorante rouge en fixant l'oxygène de l'air. Agités en présence du réactif, divers sels de Mn,

de Fe, de Cu, de Va, produisent la matière colorante et absorbent l'oxygène de l'air.

L'action des sels de Mn est identique à celle que Bertrand a constatée sur la laccase; l'acétate agit énergiquement.

Les sels de Fe, de Cu donnent une réaction intense. Il en est de même des vanadates alcalins.

Nous avons essayé l'action des diverses combinaisons métalliques sur ce réactif, nous réservant de fixer ultérieurement le rôle de l'oxygène libre dans la production de la matière colorante.

Les sels alcalins sont inactifs, exception faite de ceux qui ont la constitution des peroxydes. Il en est de même des sels alcalinoterreux; toutefois l'acétate de Ca donne une réaction faiblement positive.

Les sels de Mg, Al, de Gl, Cd, Zn sont sans action.

Au contraire, la plupart des oxydes ou des sels des métaux présentant plusieurs degrés d'oxydation agissent sur le réactif.

La réaction est très intense avec les oxydes de mercure, avec MnO^2, PbO^2. L'oxyde de cobalt est actif, tandis que l'oxyde de nickel n'agit pas.

Le cas de l'oxyde de mercure est particulièrement intéressant : HgO est incapable de provoquer la formation de quiuhydrone dans les conditions où se produit la matière colorante rouge.

L'acétate d'uranium provoque l'oxydation du réactif en fixant l'oxygène de l'air.

Cette réaction n'est, du reste, pas particulière aux combinaisons métalliques. Tous les corps ou les systèmes qui libèrent de l'oxygène actif doivent agir à la condition qu'ils ne modifient pas la réaction du milieu.

Nous avons vérifié ainsi que les peroxydes alcalins en milieu neutre, divers peroxydes métalliques, les persulfates, les perborates, les iodates et les periodates, agissent positivement ainsi que les halogènes en présence de l'eau.

En résumé :

La fixation d'oxygène sur le système $C^6H^4(OH)^2_{1.4} + NH^4Cl$ appartient au Mn et à divers métaux (Fe, Cu, Va, U).

Le réactif dont nous préconisons l'emploi permet une étude très étendue des phénomènes d'oxydation.

N° 92. — Sur le dosage du cuivre par la méthode au sulfocyanure-hyposulfite de Zecchini et son application au dosage des sucres réducteurs; par Paul FLEURY et Paul TAVERNIER.

(12.4.1924.)

En 1922, l'un de nous, en collaboration avec L. Boutot (1), a montré que le dosage du cuivre par la méthode de Brühns et Schoorl-Kolthoff était applicable, comme l'avaient indiqué ces

(1) P. FLEURY et L. BOUTOT. Etude du procédé Lehmann modifié pour le dosage du glucose. Adaptation aux petites quantités de sucre réducteur. *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 361-374.

auteurs, à la détermination du cuivre réduit dans la liqueur de Fehling.

De nouvelles expériences (1) entreprises à la suite des critiques de L. Maquenne (2) confirmèrent nos premiers résultats.

Continuant la revue des procédés de dosage du cuivre susceptibles d'être employées dans le même but, notre attention fut attirée par la méthode publiée en 1899 par Zecchini (3), pour le dosage du sulfate de cuivre du commerce. La technique en fut améliorée en 1915, par Incze (4).

§ 1. — *Principe de la méthode.*

Le principe de la méthode est le suivant : si on traite en milieu suffisamment acide, un sel cuivrique *par un excès d'hyposulfite de soude en présence d'un excès de sulfocyanure*, le sel cuivrique est réduit quantitativement à l'état de sulfocyanure cuivreux insoluble par l'hyposulfite qui passe à l'état de tétrathionate. La détermination par l'iode de l'hyposulfite resté inattaqué peut servir à connaître la quantité de cuivre passé de l'état cuivrique à l'état cuivreux.

La réaction globale peut s'écrire de la façon suivante :

$$2\,SO^4Cu + 2\,S^2O^3Na^2 + 2\,NaSCN = Cu^2(SCN)^2 + 2\,SO^4Na^2 + S^4O^6Na^2$$

On voit qu'un atome de cuivre (63,6) correspond à une molécule d'hyposulfite. Donc 1 cc. d'hyposulfite de soude *n*/10 (ou d'iode *n*/10) correspond à 6^{mgr},36 de cuivre métallique.

Cette méthode s'apparente étroitement aux méthodes de Haën-Lehmann (à l'iodure) et de Brühns et Schoorl-Kolthoff (à l'iodure et au sulfocyanure). Nous reviendrons sur ce point à la fin de cette note.

Au point de vue pratique, elle est caractérisée par la substitution totale du sulfocyanure à l'iodure.

Les autres réactifs restent les mêmes.

§ 2. — *Mise au point* (5).

I. *Dosage du cuivre.* — Il résulte de nos essais que la prise d'essai de la solution de cuivre doit être de l'ordre de grandeur de 10 à 20 cc. de solution *n*/10.

(1) P. Fleury. Le titrage du cuivre par le procédé du sulfocyanure et son application au dosage du glucose, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 230-235.

(2) L. Maquenne. Sur le dosage des sucres réducteurs par la liqueur cupro-potassique, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 1681-1692.

(3) M. Zecchini. Méthode pour l'estimation rapide du cuivre employé pour la culture de la vigne. *Staz. sperim. agrar. ital.*, t. 32, p. 117-122, d'après *Chem. Centr.*, 1899, t. 1, p. 1085.

(4) G. Incze. Sur une méthode commerciale pour la détermination du sulfate de cuivre dans le vitriol de cuivre du commerce, *Zeit. anal. Ch.*, 1915, t. 54, p. 252-255 et 412-413.

(5) On trouvera des détails expérimentaux plus complets et les dosages justificatifs dans le travail de P. Tavernier : « Que vaut l'emploi de l'acétate de cuivre comme réactif différentiel du glucose et du lactose ». Thèse doctorat Université (Pharmacie), Paris, 1924.

A cette prise d'essai, fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique, on ajoute un *mélange préparé au préalable* d'hyposulfite de soude $n/10$ (20-30 cc. selon les cas) et de sulfocyanure de K à 20 0/0 (10 cc.).

On titre *immédiatement* l'excès d'hyposulfite à l'aide d'une solution $n/10$ d'iode en présence d'eau amidonnée.

Avec ce mode opératoire, et à condition que la solution soit suffisamment acide et le dosage mené rapidement, les résultats sont exacts.

II. *Application de la méthode au dosage du glucose.* — Le principe de cette technique est identique à celui de la méthode de Lehmann : dosage du sel cuivrique avant et après réduction de la liqueur de Fehling par le glucose.

Pour que la méthode garde son caractère de simplicité en évitant la séparation préalable de l'oxydule formé, il était nécessaire de vérifier si cet oxydule ne venait pas troubler la réaction. L'expérience nous a montré que l'addition d'oxydule à une solution d'un sel cuivrique ne changeait nullement les résultats.

Technique. — Voici la technique à laquelle nous nous sommes finalement arrêtés.

Réactifs nécessaires :

1° Liqueur de Bertrand A et B;

2° Solution d'iode $n/10$ (ou mieux $n/20$);

3° Solution d'hyposulfite de soude $n/10$;

4° Solution de sulfocyanure de potassium à 20 0/0

5° Solution d'acide chlorhydrique au 1/2;

préparée avec { HCl (D = 1,17), 1 vol.; Eau dist., 1 vol.;

6° Solution d'amidon soluble à 1 0/0.

Mode opératoire. — Il comporte comme dans le procédé Lehmann et ses modifications : 1° Le dosage du cuivre total et 2° le dosage du cuivre restant après réduction.

1° *Dosage du cuivre total.* — Dans une fiole conique, verser 10 cc. exactement mesurés de solution A de Bertrand, 10 cc. de solution B et 20 cc. d'eau distillée.

D'autre part, préparer :

I. — Dans une petite éprouvette 10 cc. d'acide chlorhydrique au 1/2;

II. — Dans une fiole conique, 20 cc. d'hyposulfite de soude $n/10$, exactement mesurés et 10 cc. de sulfocyanure de potassium à 20 0/0.

Verser alors dans la liqueur de Bertrand l'acide chlorhydrique, agiter et immédiatement après ajouter le mélange d'hyposulfite et de sulfocyanure et l'eau amidonnée. Ajouter *de suite* à l'aide d'une burette graduée la solution $n/10$ d'iode, jusqu'à coloration bleue. A ce moment, verser le contenu du flacon dans la fiole ayant contenu le mélange d'hyposulfite et de sulfocyanure. La teinte bleue disparaît. Ajouter à nouveau la solution d'iode jusqu'à réapparition de la teinte bleue. Soit n le nombre de cc. d'iode employé;

2° *Dosage du cuivre après réduction.* — Dans une fiole résistant aux brusques variations de température, on verse :

Liqueur A de Bertrand, 10 cc.

Liqueur B de Bertrand, 10 cc.

Solution sucrée (ne contenant pas plus de 50 mgr. de glucose), 20 cc.

La fiole est plongée 7 minutes dans un bain-marie bouillant, puis refroidie, sans agiter, sous un courant d'eau. On titre ensuite exactement comme nous l'avons indiqué plus haut. Soit n' le nombre de cc. d'iode $n/10$ utilisée. n' est plus grand que n, puisque la quantité d'hyposulfite consommé par le sel cuivrique est plus grande avant que la liqueur n'ait été soumise à la réduction qu'après cette réduction.

On a $n' - n =$ cc. d'iode correspondant au cuivre réduit.

Si on a employé de l'iode $n/20$, chaque cc. de solution d'iode correspond à $3^{mgr},18$ de cuivre métallique ou $3^{mgr},58$ d'oxydule de cuivre.

Résultats. — Pour donner une idée des résultats obtenus, nous résumons ci-dessous des expériences où sur la même solution sucrée nous avons fait des dosages comparativement par cette méthode, par celle que l'un de nous a donné avec Boutot (1) et enfin par celle de Maquenne (2).

Chaque chiffre est la moyenne de deux ou trois expériences. Dans chaque cas, la différence entre les deux ou trois expériences, n'excède rarement $0^{cc},1$ et ne dépasse jamais $0^{cc},2$.

Glucose (en milligrammes)	Cuivre réduit (en cc. de sol N/10)		
	Méthode au sulfocyanure	Méthode Fleury-Boutot	Méthode Maquenne
10................	3,21	3,35	3,14
20................	6,20	6,31	6,11
40................	11,78	11,97	11,77

Les trois séries de résultats sont tout à fait comparables. Ceux de la méthode au sulfocyanure-hyposulfite viennent s'intercaler entre les deux autres séries.

Conclusions.

La méthode de dosage du cuivre de Zecchini-Incze est donc applicable au dosage du glucose par la liqueur de Fehling au même titre que la méthode de Haën-Lehmann et celle de Brühns et Schoorl-Koltholf.

(1) *Loc. cit.*

(2) Ces deux dernières séries d'expériences ont déjà été publiées par l'un de nous dans le mémoire cité plus haut : « Le titrage du cuivre par le procédé au sulfocyanure, etc... ». On y trouvera l'exposé des deux techniques.

Comme avec cette dernière méthode, on évite la séparation préalable de l'oxydule et le virage obtenu est stable.

Un avantage particulier à la méthode de Zecchini est la netteté du virage. Dans la méthode de Brühns, en effet, la présence de *traces* de sel ferrique amène, à cause de l'addition de sulfocyanure, une coloration rougeâtre qui constitue une certaine gêne pour l'appréciation du virage.

Dans la méthode de Zecchini, cet inconvénient disparaît, le sel ferrique étant réduit en sel ferreux, selon une réaction bien connue, par l'hyposulfite en présence des sels de cuivre.

Annexe. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR QUELQUES MÉTHODES DE DOSAGE DES SELS CUIVRIQUES PAR RÉDUCTION A L'ÉTAT CUIVREUX.

I. *Méthode de Haën (à l'iodure).* — Quand on traite une solution de sel cuivrique par un iodure ou l'acide iodhydrique, on peut obtenir selon les conditions, soit de l'iodure cuivrique CuI^2, soit de l'iodure cuivreux CuI^2, soit un mélange des deux corps.

Pour qu'il y ait formation d'iodure cuivreux, il faut nécessairement qu'au préalable le sel cuivrique passe à l'état cuivreux. Cette réduction est corrélative d'une *oxydation* qui se fait aux dépens d'une partie de l'acide iodhydrique (libération d'iode). Une autre partie de l'acide iodhydrique provoque l'*insolubilisation* sous forme de Cu^2I^2 du sel cuivreux formé.

Cette réaction donne lieu à un équilibre et, si l'on se place dans des conditions telles que tout le cuivre passe à l'état d'iodure cuivreux, on peut, en dosant l'iode libéré, connaître la quantité de sel cuivrique existant au préalable dans la solution. C'est le principe de la méthode de Haën.

On voit que, dans cette réaction, l'acide iodhydrique joue un *double rôle : réduction* du sel cuivrique en sel cuivreux, *insolubilisation* du sel cuivreux formé.

II. *Méthode de Brühns, Schoorl et Kolthoff (sulfocyanure et iodure).* — Si, à une solution de sel cuivrique on ajoute un sulfocyanure alcalin, il se produit un mélange de sulfocyanure cuivreux et de sulfocyanure cuivrique. Cette formation d'un sel cuivreux ne peut avoir lieu que grâce à l'oxydation corrélative d'une partie du sulfocyanure alcalin (formation d'acide cyanhydrique et d'acide sulfurique).

On retrouve donc ici le même schéma que pour le cas de l'iodure : *double rôle du sulfocyanure* agissant à la fois comme réducteur du sel cuivrique et comme immobilisant le sel cuivreux formé.

Cependant cette réduction n'est que partielle. C'est pourquoi lorsqu'on veut doser un sel cuivrique par pesée du sulfocyanure cuivreux, on traite le mélange de sel cuivrique et de sulfocyanure alcalin par un courant de gaz sulfureux qui agit exclusivement comme réducteur en s'oxydant à l'état de sulfate, le rôle d'insolubilisant restant dévolu au sulfocyanure.

Si la réaction était régulière, il serait donc possible, d'après la

quantité d'acide sulfurique formé aux dépens de l'acide sulfureux, de doser le sel cuivrique présent primitivement dans la liqueur.

Mais, on conçoit qu'il doit être possible d'employer un réducteur autre que SO^2, tel que, par exemple, l'acide iodhydrique.

C'est sous cet aspect qu'on peut envisager la méthode de Brühns et Schoorl-Kolthoff.

Dans cette méthode, on fait agir sur le sel cuivrique, en milieu suffisamment acide, un mélange de sulfocyanure et d'iodure alcalins. En théorie, *l'acide iodhydrique*, dans ce cas, n'a plus qu'*un seul rôle : réduire le sel cuivrique* en sel cuivreux (d'où libération d'iode), le *rôle insolubilisant* étant laissé exclusivement *au sulfocyanure*.

En fait, l'un de nous, avec L. Boutot (1), a montré que, contrairement à cette théorie, le précipité obtenu n'était pas constitué exclusivement par du sulfocyanure cuivreux, mais contenait constamment, en proportions variables, de l'iodure cuivreux; autrement dit, les deux réactions de Haën et de Brühns se produisent, mais cela ne peut évidemment avoir d'influence sur la quantité d'iode libéré, pourvu que l'oxydation produite par le passage du sel cuivrique à l'état cuivreux, porte exclusivement sur l'acide iodhydrique, c'est-à-dire à condition que le sulfocyanure ne joue pas le rôle de réducteur. Ce résultat est obtenu par une acidification suffisante du milieu.

III. *Méthode de Zecchini-Incze (sulfocyanure et hyposulfite)*. — L'expérience montre que, dans la réaction avec le sulfocyanure, le rôle de réducteur peut être rempli également par un autre corps qui est l'hyposulfite de soude. Autrement dit, si l'on fait agir sur un sel cuivrique un mélange de sulfocyanure alcalin et d'hyposulfite de soude, le *sel cuivrique est réduit quantitativement*, ainsi que nous l'avons constaté, à l'état cuivreux, par l'*hyposulfite de soude*, qui passe alors à l'état de tétrathionate, tandis que le sel *cuivreux est insolubilisé à l'état de sulfocyanure* cuivreux. Tel est le principe de la méthode de Zecchini et Incze.

On voit donc que l'*hyposulfite* joue ici le *même rôle* que l'*acide iodhydrique* dans le procédé de Brühns ou l'*acide sulfureux* dans le procédé gravimétrique.

Conclusion.

Les diverses méthodes que nous venons de rappeler peuvent être considérées, en dernière analyse, comme étant *toutes basées sur le même principe* : *transformation complète* du sel de cuivre de l'*état cuivrique à l'état cuivreux*, grâce à une *double* influence : 1° *Action d'un réducteur* (acide sulfureux, acide iodhydrique, hyposulfite de soude); 2° Formation d'un *sel cuivreux insoluble* (iodure cuivreux, sulfocyanure cuivreux).

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Chimie biologique.)

(1) *Loc. cit.*

N° 93. — Nouvelle méthode d'analyse élémentaire basée sur la mesure de volumes gazeux; par **L. HACKSPILL** et **G. D'HUART.**

(14.4.1924.)

Dans une note antérieure (1) publiée en collaboration avec M. de Heeckeren, l'un de nous a décrit un nouveau mode de combustion organique dont voici le principe :

Une combustion en présence d'oxyde de cuivre ou d'autres oxydants est complète, même en l'absence d'oxygène libre, à la condition d'opérer dans le vide à une température de 800°. On obtient ainsi CO^2, N^2, et H^2O. L'eau peut être intégralement condensée à — 80° sans qu'elle retienne la moindre trace d'acide carbonique. Ce dernier gaz et l'azote sont alors faciles à recueillir au moyen d'une trompe à mercure. Leur volume total est mesuré et le résidu, après absorption par la soude, puis à l'hydrosulfite est de l'azote. Quant à l'eau, sa tension de vapeur est suffisante à la température ordinaire pour qu'il soit facile de la faire passer sur de l'hydrure de calcium qui libère quantitativement l'hydrogène qui entre dans sa composition :

$$CaH^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + 2H^2$$

Le volume de cet hydrogène est facile à mesurer comme il vient d'être dit.

Le premier appareil réalisé comprenait :

1° Un tube en verre de silice fermé à une extrémité et mesurant 350 mm. de long et 12 mm. de diamètre intérieur ;

2° Une ampoule de condensation pour l'eau;

3° Un tube à hydrure de calcium limité par deux robinets et une trompe de Sprengel, tout cela en verre et réuni par soudure. Un tube latéral de jonction permettait de faire circuler CO^2 et N^2 sans traverser l'hydrure.

La marche de l'analyse était la suivante : la substance pesée était introduite dans le fond du tube de silice rempli ensuite aux deux tiers avec de l'oxyde de cuivre calciné et avec un tampon de fil de cuivre très fin, puis relié par masticage dans une position verticale, au reste de l'appareil. Pendant que le vide était fait au 1/1000 de millimètre, la substance était refroidie de manière à rendre sa tension de vapeur pratiquement nulle. Le mélange réfrigérant (neige carbonique et acétone) servait ensuite à condenser l'eau dans l'ampoule. Le chauffage se faisait électriquement en commençant par la partie supérieure du tube pour arriver progressivement jusqu'au fond. Les gaz se dégageaient rapidement, mais il fallait environ 2 heures pour recueillir CO^2 et N^2 à l'aide de la trompe à chute. Le temps nécessaire pour obtenir le dégagement total de l'hydrogène et son passage dans une éprouvette graduée était encore plus long.

Les résultats obtenus furent, dès le début, assez satisfaisants; toutefois le volume de l'azote était toujours un peu trop grand.

Cela provenait de l'air adsorbé par l'oxyde de cuivre. Il est donc

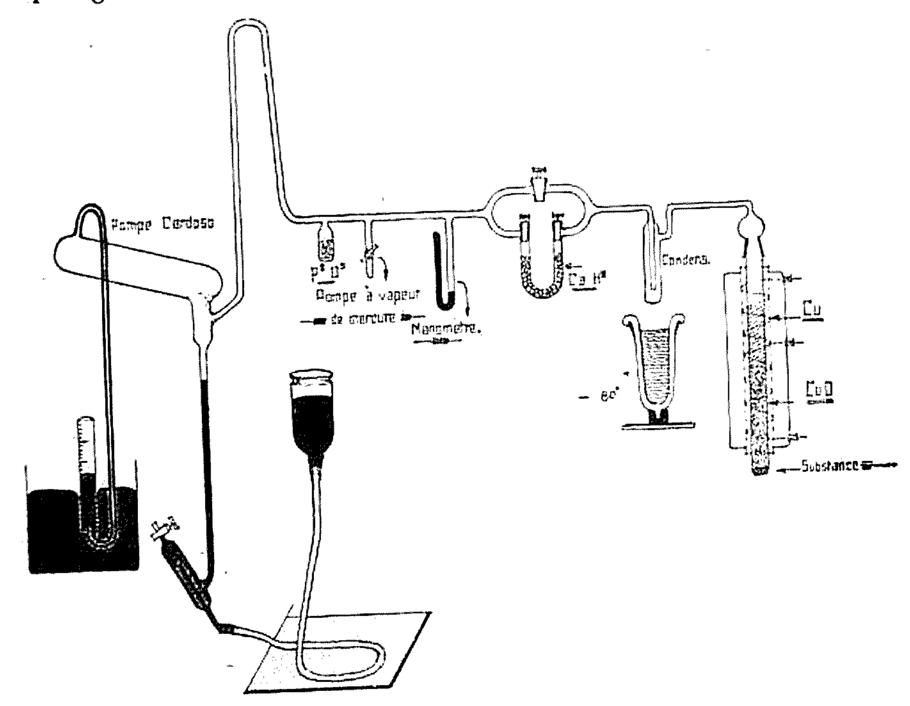
(1) HACKSPILL et DE HEECKEREN, *C. R.* 1923, p. 59.

facile d'éviter cette cause d'erreur en substituant pour la réoxydation de Cu réduit, l'oxygène à l'air et laissant refroidir CuO dans ce gaz. L'oxydation ainsi notablement accélérée se fait dans le tube à combustion lui-même. Après que le vide a été fait pour la seconde fois (dosage de l'hydrogène), de l'oxygène provenant d'une bombe est introduit par un tube latéral fermé par un robinet. On chauffe ensuite quelques minutes à 4 ou 500°. Il est également prudent de conserver l'oxyde ainsi traité dans une atmosphère d'oxygène.

Restait à diminuer autant que possible le temps nécessaire pour recueillir les gaz. Nous y sommes parvenu de deux manières :

1° Par la réduction du volume total de l'appareil;

2° Par la substitution d'une pompe à mercure à la trompe de Sprengel.



L'appareil utilisé actuellement est représenté par la figure ci-dessus. Il comporte :

1° *Un tube à combustion* en verre de silice dont les dimensions ont été considérablement réduites : 350 mm. de longueur totale, 5 mm. de diamètre intérieur. Ce tube occupe une position verticale, ce qui présente le double avantage de permettre le refroidissement de la substance pendant que le vide est fait pour la première fois et d'éviter la formation d'un canal par lequel des gaz peuvent échapper à la combustion.

Ce tube en silice est relié au reste de l'appareil qui est en verre ordinaire à l'aide d'un rodage soigné; il renferme au fond la substance pesée, mélangée au besoin de chromate de plomb, au-

dessus de l'oxyde de cuivre sur une longueur de 100 mm. et, pour terminer, du fil de cuivre aussi fin que possible pour décomposer les oxydes de l'azote.

2° *Un tube à condensation de vapeur d'eau* qui a la forme d'un barboteur de très petites dimensions : 50 mm. de longueur sur 10 mm. de largeur. On pourrait sans doute le réduire encore.

L'anneau de glace se forme à la hauteur du niveau du liquide réfrigérant (— 80°); il n'a pas 5 mm. de hauteur.

3° *Un tube en U contenant de l'hydrure de calcium* en morceaux de 4 à 5 mm. de diamètre, limité par des tampons de coton de verre assez serrés pour qu'ils soient capables d'arrêter la poussière de chaux qui pourrait être soufflée dans le reste de l'appareil au moment d'une rentrée brusque d'air.

4° *Une pompe à vide* système Germann-Cardoso (1) qui remplace avantageusement la trompe à chute de Sprengel et permet, comme elle, de recueillir les gaz. Elle nécessite que l'opérateur s'en occupe et répète à plusieurs reprises la manœuvre du réservoir de mercure, mais moyennant cela elle permet de gagner beaucoup de temps.

5° *Plusieurs éprouvettes* de différents volumes (de 50 cc à 2 cc.) graduées avec le plus grand soin à 15°, de telle manière que l'erreur commise dans la lecture du volume ne puisse dépasser 1/500.

6° *Une pompe à huile ou à vapeur de mercure* permettant de faire rapidement un vide très poussé sans recueillir les gaz. Cet instrument n'est pas indispensable, mais il fait gagner quelques minutes au commencement de l'opération. Il est branché par un court tube de caoutchouc sur le tube latéral qui sert plus tard à l'introduction de l'oxygène.

7° Enfin il est commode de souder un *manomètre tronqué* sur l'un des tubes de 6 à 8 mm. qui relient les différents éléments de l'appareil.

Une ampoule desséchante contenant de l'anhydride phosphorique intercalée au voisinage de la pompe Germann-Cardoso assure l'élimination complète de la vapeur d'eau qui pourrait adhérer à la surface intérieure des canalisations.

Le mode opératoire ne diffère guère de celui adopté tout d'abord. Toutefois, il a paru avantageux d'employer un four électrique à résistance dont l'enroulement de nichrome est disposé de telle sorte que l'on puisse chauffer à volonté les deux tiers ou la totalité de la longueur (voir la figure). Cela permet de ne pas élever outre mesure la température du rodage lorsqu'on fait descendre progressivement le four jusqu'au point occupé par la substance. Au moment où cette dernière brûle, il faut porter le tampon de fils de cuivre à une température suffisante pour la destruction des composés oxygénés de l'azote et, par conséquent, faire passer le courant dans le circuit total.

Une combustion complète : carbone, azote, hydrogène, peut être terminée en un peu plus de deux heures si l'on ne demande pas une précision supérieure à 1 0/0 pour l'hydrogène. En effet la presque totalité de la vapeur d'eau diffuse et est décomposée en moins d'une

(1) *Journ. Chim. phys.*, 1912, t. 10, p. 306.

heure, mais les dernières traces d'hydrogène sont longues à se dégager et il faut bien compter trois heures rien que pour cela si l'on veut un nombre tout à fait exact. Il est vrai que l'opérateur n'a aucunement à s'en occuper. Il peut même laisser la réaction s'opérer pendant la nuit.

Voici, pour terminer, quelques-uns des résultats obtenus :

		Calculé	Trouvé
Naphtaline	C	93,75	93,8
$C^{10}H^{8}$	H	6,25	6,29
Poids de substance employée : $p = 0,02005$ gr.			
Urée	C	20,00	20,08
$CO\langle^{NH^2}_{NH^2}$	H	6,66	6,07
$p = 0,0264$	N	46,7	46,7
Uréthane	C	40,42	40,5
	N	15,72	15,78
$p = 0,0151$	H	7,86	7,9
Oxalate d'urée	C	22,86	23,05
$CO\langle^{NH^2COOH}_{NH^2COOH}$	N	26,66	26,8
$p = 0,0126$	H	4,76	4,32
Nitrate d'urée	C	9,75	9,62
$CO\langle^{NH^2}_{NH^2}\rangle HNO^3$	N	34,14	34,00
$p = 0,0206$	H	9.75	9,62
Phtalamide	C	65,31	65,5
$C^6H^4\langle^{CO}_{CO}\rangle NH$	N	9,52	9,75
$p = 0,0159$	H	3,4	3,00
Benzamide	C	69,42	69,5
$C^6H^5CONH^2$	N	11,57	11,3
$p = 0,0134$	H	5,7	5,7

Les principaux avantages du procédé qui vient d'être décrit sont :

1° De ne nécessiter qu'une seule pesée et une seule combustion pour le dosage des trois éléments principaux C, N^2, H^2 ;

2° De permettre un dosage exact sur 2 ou 3 centigrammes de substance et même moins si l'on possède des éprouvettes donnant le 1/100 de centimètre cube. On est, dans ce cas, limité uniquement par la sensibilité de la balance.

Par contre, certains chimistes seront probablement effrayés par l'obligation de souder eux-mêmes les différents organes de l'appareil.

(Travail fait au Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

N° 94. — Nouveau modèle d'étuve électrique; par A. TIAN.

(17.4.1924.)

L'usage des étuves électriques se répand de plus en plus dans les laboratoires à cause de leur commodité et de la facilité de leur réglage. Néanmoins, sous leur forme actuelle, ces appareils ne semblent pas très bien adaptés aux services qui leur sont demandés pour les expériences de chimie. D'une part les modèles ordinaires sont entièrement métalliques et ne peuvent supporter des vapeurs acides; d'autre part toutes nos étuves électriques comme celles à gaz, ne se prêtent pas à l'emploi du vide; enfin ces appareils présentent un grave défaut : la température y est très mal distribuée soit par l'arrivée d'air froid, soit par suite d'un intense refroidissement (surtout par la porte). Ce refroidissement exagéré nécessite en outre un accroissement de chauffage particulièrement onéreux avec les étuves électriques. Il paraît donc utile d'essayer de réaliser un modèle d'étuve, qui sans avoir la précision d'un thermostat, réalise une uniformité convenable de la température (à quelques degrés près), permette le dégagement de vapeurs acides et l'emploi du vide, et enfin n'exige qu'une faible dépense de chauffage.

Disposition et propriétés.

Le modèle imaginé dans ce but et dont un type a été présenté à la Société Chimique (4e série, t. **23**, p. 427; 1923) se compose essentiellement d'une cloche de verre à douille, renversée, pénétrant dans une cloche semblable en cuivre d'un diamètre à peine supérieur. Sur cette enveloppe métallique on a enroulé du fil pour le chauffage électrique, en partie autour de la cloche proprement dite, en partie autour de la douille inférieure par laquelle monte, en s'échauffant, l'air de circulation. Le réglage de la température comporte deux opérations : répartition régulière avec la hauteur, et obtention de la température désirée. Ce double résultat peut évidemment être atteint par l'emploi de rhéostats réglables : le premier (uniformisation thermique), en disposant un rhéostat en série sur un des deux enroulements s'ils sont en parallèle, ou, si ces enroulements sont en série, en plaçant sur l'un d'eux un shunt approprié; le deuxième (obtention de la température désirée), en mettant sur le circuit général, comme à l'ordinaire, une résistance variable. Toutefois avec le modèle d'étuve qui sera décrit en premier lieu on peut se passer de tout rhéostat, ce qui a en outre l'avantage d'éviter une dépense inutile d'énergie; il suffit en effet de sectionner l'enroulement principal, placé sur la paroi latérale de la cloche, en deux parties égales pour disposer de trois circuits indépendants qui, par groupements variés, donnent au chauffage à peu près toute l'élasticité désirable.

La fermeture de la cloche de verre à sa partie supérieure varie suivant le cas. Si l'étuve est appelée à fonctionner dans le vide (ou

dans un gaz confiné) on place sur la cloche un disque de verre épais après interposition d'un anneau de caoutchouc et, après avoir supprimé le chauffage de la douille inférieure, on fait le vide par cet orifice. Si, au contraire, on veut faire fonctionner l'étuve avec courant d'air, la fermeture supérieure sera un simple disque de verre ou de carton d'amiante percé de quelques trous, tandis que la douille inférieure sera *entièrement ouverte :* on évite ainsi le courant d'air froid descendant qui s'établit dans la plupart de nos étuves à large ouverture supérieure et à réglage d'air par un papillon placé au bas de la porte.

Les étagères sont réunies par des montants et forment une sorte de cage que l'on descend dans l'étuve. D'ailleurs l'accès des objets placés à la dernière étagère est des plus faciles puisqu'il suffit de découvrir la cloche : on peut même utiliser les trous du disque supérieur pour agiter ou prélever des échantillons de liquides sans altérer aucunement l'équilibre thermique intérieur.

Description de quelques types.

a) Modèle de 12 litres.

La figure 1 donne une coupe verticale d'une étuve de capacité moyenne. Elle comporte 5 étagères dont la plus basse seule est fixe.

Les étagères et les montants qui forment la cage intérieure sont en tôle émaillée (1). Le dispositif de retenue des plateaux mobiles évite l'emploi de vis impossibles à émailler et attaquables par les vapeurs acides; il est néanmoins tout à fait sûr. Les deux fenêtres de 100/70 mm. n'ont pas été représentées sur la figure : elles sont placées dans les zones sans enroulements électriques. La protection contre le refroidissement est assurée d'une manière très satisfaisante par une couche de carton d'amiante et une forte épaiseur de feutre de bourrelier. On a représenté sur le dessin la coupe du disque de verre $A\ A'$ percé de trois trous α, β, γ, disposés à 120°, de 8 mm. de diamètre, qui livrent passage au courant d'air. Celui-ci lorsque la température intérieure est supérieure de 100° à la température extérieure, atteint environ 12 litres par minute (2). On verra aussi en coupe sur la même figure un deuxième disque de verre $B\ B'$ utile seulement avec le vide, servant à diminuer l'échauffement de la partie supérieure de l'étuve : avec 65° dans la partie centrale on n'arrive alors qu'à 35° dans le compartiment supérieur ce qui permet au besoin, pour assurer sans difficulté l'étanchéité complète, de graisser l'anneau de caoutchouc. C'est d'ailleurs pour éviter le chauffage de la partie supérieure, dans le cas où l'on

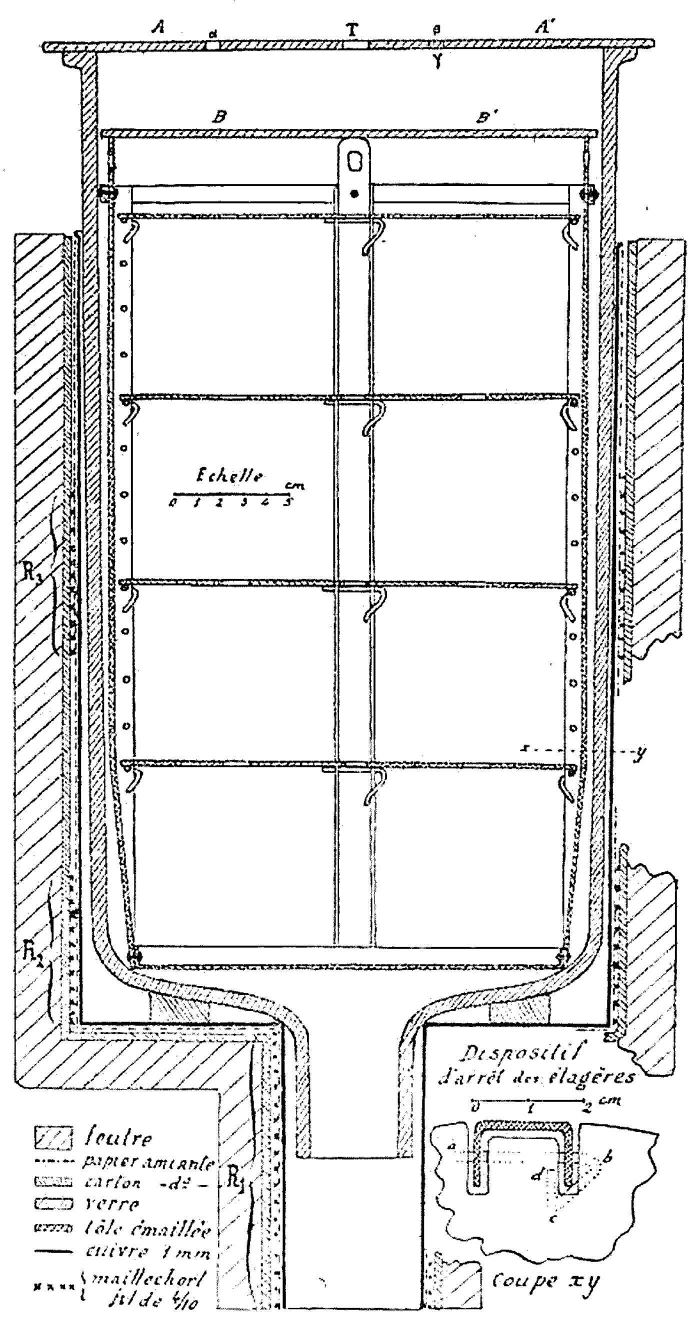
(1) Cet émaillage est fort peu coûteux : réalisé par une usine de l'Est il est revenu (emballage et port compris) à la somme de 14 francs.

(2) On calcule aisément le débit en multipliant, pour chaque trou, la section de la veine gazeuse contractée par la vitesse v donnée par la formule :

$$v = \sqrt{2 \,.\, g \,.\, H \,.\, \alpha \,.\, (t - \theta)}$$

où H est la hauteur totale de l'étuve, t la température intérieure moyenne, θ la température extérieure, g accél. de la pesanteur, $\alpha = 1/273$.

utilise le vide, que l'on a laissé émerger d'environ 8 cm. la cloche de verre de son enveloppe chauffante.



L'étuve comporte trois résistances de chauffage d'environ 110 ohms chacune. La résistance inférieure R_1 est entièrement enroulée sur la douille de cuivre; les deux autres R_2 et R_3 forment

les deux sections de l'enroulement principal disposé sur la partie évasée de la cloche de cuivre. Ces résistances faites en maillechort de 1/10 de mm. supportent aisément 1 ampère. On peut ainsi réaliser sous 110 volts un certain nombre de groupements dont quelques-uns sont indiqués dans le tableau suivant où T_1 et T_2 désignent les températures au bas et au haut de l'étuve :

N° du groupement	Association des résistances sous 110v	Puissance absorbée	T_1	T_2	Observations
1	R_1, R_2 et R_3 en parallèle	330 W	220° environ	200° environ	Circulation d'air (3 trous débouchés)
2	R_1 seul : (R_2 et R_3 hors circuit)	110 W	112°	89°	— id. —
3	R_1 seul ; R_2 R_3	165 W	133°	120°	— id. —
4	R_3 seul : R_1 + R_3	165 W	120°	119°	— id. —
5	R_2 + R_3 ; (R_1 hors circuit)	55 W	»	65°	Vide (2 mm.)

Le groupement n° 1 n'est intéressant qu'au début d'une expérience pour chauffer vite l'étuve : on peut ainsi porter l'étuve à 100° en une demi-heure environ.

Les groupements n°s 2 et 3 donnent des températures assez mal réparties par exagération du chauffage de l'air ascendant ; en outre la température moyenne est trop basse dans le second cas, un peu trop élevée dans le premier.

Le groupement n° 4 paraît bien convenir pour un fonctionnement normal.

Enfin le groupement n° 5 semble indiqué pour le cas de dessiccation dans le vide à température peu élevée.

Il est intéressant de signaler qu'avec circulation d'air le 1/4 environ de l'énergie électrique absorbée sert au chauffage de l'air.

b) Petit modèle de 2 litres et demi.

Cette étuve d'un emploi très commode pour les petites opérations a été obtenue en utilisant comme cloche de verre un flacon dont on a séparé le fond. Elle consomme un peu moins d'un watt par élévation de température de 1° (courant d'air de 4 litres par minute pour un écart de 100°). En envoyant au début un courant de 1,5 ampère elle atteint 100° en moins d'une demi-heure. Elle ne comporte que deux étagères (en verre) et une fenêtre.

c) Etuve entièrement en cuivre.

Ce modèle entièrement en cuivre sans cloche de verre est destiné

à servir, comme les modèles ordinaires d'étuves électriques, en l'absence de vapeurs acides et sans emploi de vide. Il ne présente donc comme caractère spécial que ses propriétés calorifiques.

Il a été construit dans un laboratoire rapidement (en un jour et demi) pour dessécher un grand nombre d'échantillons de beurre à une température bien déterminée, 105°, température impossible à obtenir avec uniformité et régularité dans les étuves à gaz et l'étuve électrique de ce laboratoire. Ses caractéristiques sont : cloche de cuivre, hauteur et diamètre 20 cm.; douille, diamètre 5 cm., longueur 14 cm.; résistance 140 ohms; consommation 100 watts pour une élévation de température de 90° et un débit de 10 litres à la minute.

Dans ces essais il a été nécessaire de régulariser le courant de chauffage fourni par le secteur, trop variable au cours d'une même journée. On a pu maintenir, sans emploi de thermorégulateur et de relais, la constance de la température à quelques degrés près en plaçant la résistance chauffante en série sous 190ᵛ sur quelques lampes à filament métallique : on sait que la résistance de ces lampes varie beaucoup avec le courant qui les traverse ce qui permet une régulation automatique du courant. La puissance électrique absorbée se trouve être naturellement augmentée, presque doublée, ce qui n'est pas ici trop onéreux, la consommation d'énergie étant faible.

Emploi comme dessiccateur.

L'étuve avec sa cloche de verre peut servir de simple dessiccateur à vide. Le chauffage étant alors supprimé, il n'y a qu'à retirer la cloche de son enveloppe chauffante, et à en recouvrir la cage posée sur le disque de verre épais, comme pour un dessiccateur ordinaire. Inversement tout dessiccateur à vide du modèle à cloche (de préférence à haute cloche), pourra être transformé en étuve si l'on établit l'enveloppe chauffante en cuivre comme il a été indiqué.

En résumé ;

Les *caractéristiques* du présent modèle sont :

Emploi d'une cloche de verre intérieure à l'étuve, chauffage de l'air de circulation, diminution considérable du refroidissement.

Les *avantages* de ces dispositions sont :

1° Uniformité de la température ;

2° Possibilité d'emploi du vide;

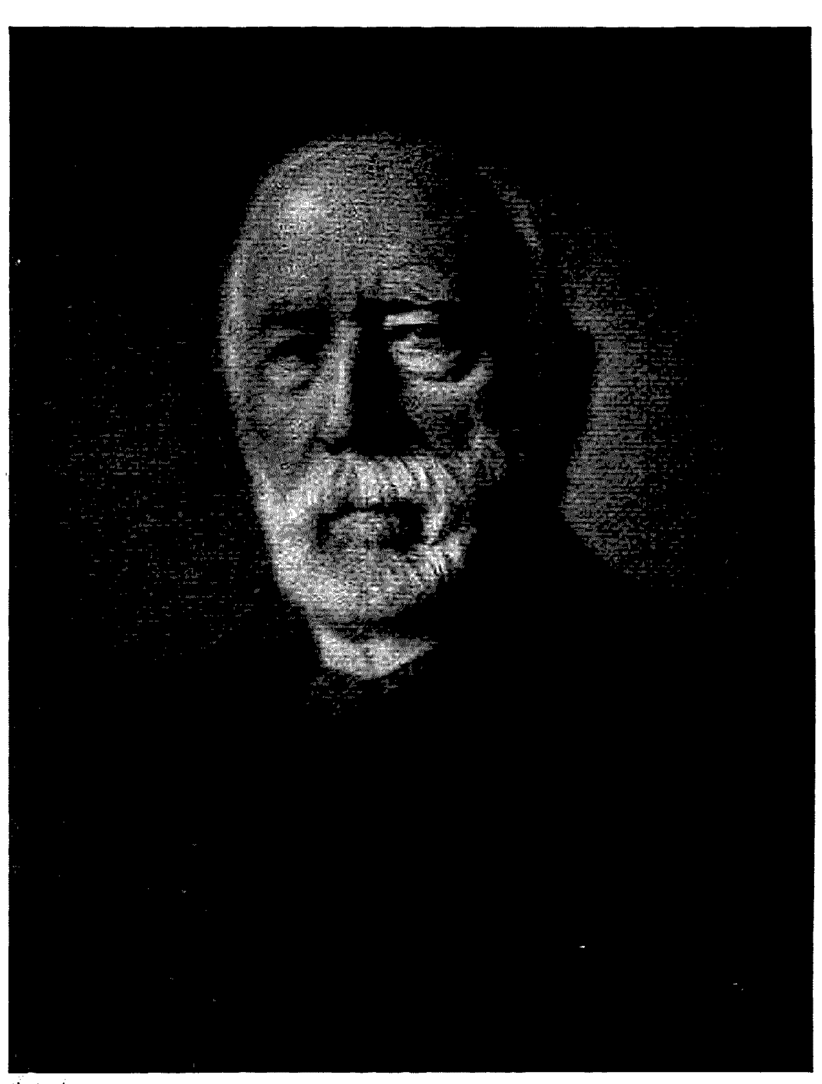
3° Faible consommation électrique;

4° Faculté d'emploi en simple dessiccateur à vide;

5° Facilité de construction ou même de transformation des dessiccateurs à cloche en étuve de ce modèle.

Je serais heureux si les quelques données pratiques contenues dans la présente Note pouvaient contribuer un peu au perfectionnement, souvent bien désirable, d'instruments très utiles à nos expériences.

Marseille. Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences.



*Cliche de Jongh.
Lausanne 1909.*

1831–1921

NOTICE BIOGRAPHIQUE

SUR

PH. DE CLERMONT

Par M. J. MEUNIER

Au mois de janvier 1921 s'éteignait, en la personne de Philippe-Henri-Arnout de Clermont, le vénérable et dernier survivant des créateurs de notre Société. Celle-ci, comme on le sait (1), doit son origine à l'initiative de jeunes chimistes qui, vers la fin de 1857, se réunissaient dans la salle d'un café du passage du Commerce, pour discuter chimie et se tenir au courant des travaux étrangers. Ph. de Clermont y entra en 1858, en même temps que Wurtz, Perrot et Friedel. Leur entrée permit à la société naissante de se constituer définitivement et d'avoir un organe régulier qui parut de 1858-59 à 1863, sous le titre de « *Répertoire de chimie pure et appliquée* », lequel fit place, à partir de cette dernière époque, à celui de « *Bulletin de la Société chimique* ». Wurtz chargea de Clermont, ainsi que Friedel, d'y apporter leur collaboration, principalement pour les extraits des mémoires étrangers, en raison de leurs connaissances linguistiques. Les deux amis remplirent leur tâche avec zèle et apportèrent à la Société un dévouement qui ne se démentit jamais jusqu'à la fin de leurs jours.

Presque constamment membre du Conseil, de Clermont fit partie du bureau, en qualité de secrétaire de 1875 à 1882, et la Société l'élut président le 8 janvier 1886. Quand il fut parvenu à une vieillesse avancée (il allait atteindre 90 ans), le Conseil jugea qu'une distinction spéciale devait lui être déférée et, ainsi que M. Gab. Bertrand (2), président alors en exercice, l'a rappelé sur sa tombe, il allait être élu membre d'honneur à notre Assemblée générale de 1921 quand, la veille même, la mort le surprit.

Né en 1831, il termina de bonne heure ses études classiques et, en 1848, il passa en Sorbonne son baccalauréat ès-lettres. Il s'adonna ensuite à l'étude des sciences et des langues, tant en France qu'en Allemagne, puis se reconnut bientôt un goût particulier pour la chimie.

En 1853, Wurtz, succédant à Dumas et à Orfila à la Faculté de Médecine, réunissait leurs deux chaires et créait, avec de modestes

(1) Voir « Notice biographique sur Friedel », par M. Hanriot, 1900, p. VIII.

(2) *Bulletin* (4), 1921, t. **29**, p. 117.

ressources, ce laboratoire où se formèrent tant de chimistes éminents qui ont été l'honneur de notre Société et qui ont eu un rôle prépondérant dans l'évolution de la Chimie organique. Le maître était alors tout imbu de ses idées sur la constitution des acides phosphoreux, hypophosphoreux et phosphorique et des applications du chlorure de cyanogène qu'il venait de découvrir; il confia à Ph. de Clermont le soin de préparer les éthers à acides minéraux, par l'action des iodures alcooliques sur les sels d'argent correspondants, et à son camarade Edm. Humann la préparation de l'uréthane butylique par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool butylique.

De Clermont n'avait pas encore 23 ans, quand il entreprit sa tâche; il obtint d'abord le carbonate d'éthyle, puis les phosphates di et triéthyliques. Ce travail fit l'objet d'une première note soumise au jugement de Dumas, Pelouze et Balard et insérée aux *Comptes rendus* au mois d'août 1854. Un peu plus tard, il constata la production de l'éthylamine par le dédoublement de l'éther phosphorique sous l'influence de l'ammoniaque, à température assez élevée. Ses recherches sur les éthers phosphoriques furent récompensées par le prix Jecker, qui lui fut décerné en 1870.

Vers la même époque, il subissait l'épreuve de sa thèse de doctorat intitulée *Recherches sur les composés octyliques.* Elle coûta de longues années d'efforts. Il lui fallut préparer de grandes quantités d'alcool octylique secondaire, fourni par la distillation de l'huile de ricin alcalinisée; malheureusement les huiles de ricin du commerce n'en fournissaient pas toutes. Il réussit à obtenir l'hydrate d'octylène, différant peu du méthylhexyl-carbinol.

Le bromure d'octylène, par l'action de l'acide acétique et de l'acétate d'argent, lui procura le diacétate d'octylglycol dont il mit en liberté l'octylglycol par saponification. Il prépara également l'oxyde d'octylène.

Ce long travail, ainsi qu'il l'a indiqué lui-même, fut entrepris au laboratoire de Wurtz et achevé en celui de l'Ecole pratique des Hautes-Etudes à la Sorbonne.

Victor Duruy, dont le nom reste inoubliable dans les annales de l'Instruction publique en France, venait, en créant cette institution, de donner un lien commun aux grands Etablissements scientifiques, qui en avaient été jusqu'alors dépourvus; H. Sainte-Claire-Deville en profita aussitôt pour augmenter le nombre de ses élèves et faire édifier le hall qui servait de grand laboratoire de chimie à l'ancienne Sorbonne. Ce hall s'élevait près de la rue des Écoles et attirait les regards des passants avec sa haute cheminée d'usine, qui ne fumait pourtant jamais, car elle n'était qu'un moyen de ventilation. Ph. de Clermont fut attaché à ce laboratoire, dont il devint plus tard sous-directeur et où il eut comme collègues Grimaux et Arm. Gautier, Troost, comme professeur-directeur, Schutzenberger et Riban comme directeurs de laboratoire et, comme élèves, nombre des membres actuels de la Société.

Dans son nouveau laboratoire, Ph. de Clermont acheva quelques sujets de chimie organique précédemment ébauchés. Il prépara l'éthylsulfocarbonate de sodium dans l'espoir, qui demeura vain,

de passer facilement de la série éthylique à celle de l'allyle et d'arriver ainsi à une synthèse de la glycérine; il transforma l'acide pyruvique en dérivé sulfoné, puis eu acide pyrotartrique, indiqua un procédé général de préparation des sulfo-urées et fit, en commun avec J. Frommel, la synthèse de l'aurine, en chauffant le phénol en tubes scellés, avec un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone.

Ayaut succédé à Jungfleisch comme conservateur des collections de chimie à l'Ecole Polytechnique, il put, dans ce poste, s'adjoindre de jeunes collaborateurs, pour assurer le service des manipulations des élèves et se livrer à des travaux de recherches. Les principaux d'entre eux furent H. Guiot, J. Frommel et Paul Chautard.

Avec H. Guiot, il étudia minutieusement les transformations du sulfure de manganèse et principalement la variété verte de ce composé; il reconnut que celle-ci contient une quantité d'eau moindre que la variété rose: en chauffant le sulfure vert dans un gaz inerte, comme CO^2, il devient anhydre et parfaitement stable, de telle sorte qu'il peut être utilisé comme produit industriel. Si le sulfure de manganèse est séché dans le vide à la température ordinaire, il devint pyrophorique et s'enflamme spontanément, dès qu'on le met à l'air. Il est ainsi des sulfures de fer et de nickel précipités. A l'ébullition, il se produit une double décomposition entre le sulfure de manganèse et le chlorure d'ammonium, du sulfure d'ammonium se dégage jusqu'à ce que la limite de dissociation soit atteinte.

Les recherches sur les sulfures métalliques sont continuées avec J. Frommel, mais dans un autre ordre d'idées : un certain nombre de sulfures s'hydratent et se dissocient par ébullition avec l'eau, ce sont ceux de fer, de nickel, de cobalt, d'antimoiue, d'étain, d'arsenic et d'argent, tandis que ceux de cuivre, de zinc, de mercure, de cadmium, d'or, de platine et de molybdène demeurent inattaqués. Parmi les sulfures qui s'hydratent, le sulfure d'arsenic seul donne un hydrate d'oxyde soluble, l'acide arsénieux; cette heureuse remarque fournit donc une méthode de séparation de l'arsenic des autres métaux.

Dans sa collaboration avec P. Chautard, Ph. de Clermont revient aux travaux de Chimie organique. Ils reprennent ensemble l'étude de la purpurogalline, découverte par Aimé Girard en 1869, confirment la formule donnée par cet auteur, et imaginent un procédé de préparation aussi ingénieux qu'inattendu. Le physiologiste Struve avait remarqué que le pyrogallol, mis en solution avec la gomme arabique, s'oxyde à l'air et donne naissance à un produit brun rouge, dont il ne put reconnaître la nature. C'était de la purpurogalline. Pour préparer cette substance, il suffit donc de dissoudre du pyrogallol dans une dissolution de gomme au dixième et d'abandonner le tout à l'air, à la température ordinaire; au bout de 2 mois, on obtient un rendement de 67 0/0 de purpurogalline, sous forme d'aiguilles d'un beau jaune d'or, qu'on purifie en les reprenant deux ou trois fois par l'alcool. Il fut ainsi facile aux auteurs de compléter l'étude de cette intéressante substance, d'en préparer les principaux sels et surtout le dérivé tétracétylé, cristallisé en aiguilles prismatiques jaune d'or.

Ph. de Clermont encore entreprit en collaboration avec P. Chautard l'étude de l'iodoacétone qui, poursuivie et étendue à l'aldéhyde, servit de sujet de thèse de doctorat à ce dernier. Ils étudièrent aussi les combinaisons de la quinone et des phénols et la distillation de l'acide citrique en présence de la glycérine.

Tel est l'exposé succinct de l'œuvre de Ph. de Clermont dans l'ordre des travaux de recherches. Il ne faut pas oublier de signaler la part qu'il eut dans les rédactions et publications scientifiques. Non seulement il collabora, dès la première heure, au *Répertoire de Chimie* et à notre *Bulletin*, mais il fut un des rédacteurs du début au *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz, dans lequel nombre d'articles portent sa signature.

Sous des apparences modestes, et sans en faire ostentation, il possédait des connaissances étendues, fruit de ses études journalières et de ses fréquentations. Ses séjours à l'étranger, particulièrement en Allemagne et en Angleterre, lui avaient rendu familier le mouvement littéraire et scientifique dans ces pays. Il était ainsi arrivé à se mettre en rapport avec des chimistes éminents, tels que Wöhler, dont il traduisit certaines œuvres, Hofmann, Roscoe, sir W. Ramsay. Il reçut ce dernier à Paris, peu de temps après la découverte de l'argon, et l'auteur de ces lignes conserve un vif souvenir de cette visite.

Ses relations étaient du reste étendues, tant dans le monde scientifique que dans le monde industriel. Il en profitait pour faire accueillir et placer les jeunes chimistes, ses élèves, ou ceux qu'il avait vu à l'œuvre à côté de lui; il le faisait du reste avec un dévouement sans borne et sans qu'aucune démarche ne lui coûtât. Il était en cela l'émule de Friedel, son compagnon de jeunesse, d'une année moins âgé que lui, et qui le suivit au Laboratoire de Wurtz. Leur intimité devint encore plus étroite à la suite du mariage de Friedel avec Mlle Kœchlin, de Mulhouse, qui était apparentée à la famille Peugeot et, par suite, à Mme de Clermont. Aussi, en 1872, s'associèrent-ils pour fonder l'Ecole alsacienne, dont le succès fut rapide, et qui tient une place considérable aujourd'hui parmi les établissements d'enseignement.

Tous deux eurent comme ami et collaborateur R.-D. Silva, bienfaiteur de notre Société qui succéda comme président à Ph. de Clermont. Silva, d'origine portugaise, après avoir été pharmacien au corps expéditionnaire de Palikao en Chine, vint au laboratoire de Wurtz s'adonner à l'étude de la chimie; grâce à Friedel, il devint Chef des travaux chimiques et professeur à l'École Centrale, ainsi qu'à l'École de Physique et de Chimie.

Ph. de Clermont survécut de longues années à l'un et à l'autre, dont il rappelait le souvenir. Nous l'avons vu assister régulièrement à nos séances, malgré son grand âge, jusque dans les derniers mois de son existence. Nous honorerons donc sa mémoire, non seulement pour cette fidélité sans défaillance à notre œuvre, dont il fut l'un des principaux initiateurs, mais aussi comme un savant dont le savoir et la distinction le disputaient à la modestie et aux éminentes qualités d'homme de bien.

TRAVAUX DE PHILIPPE DE CLERMONT

1854. Sur la préparation de quelques éthers (*C. R.*, t. **39**, séance du 14 août 1854).
1855. Sur les éthers phosphoriques (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **44**, p. 330).
1859. Sur une nouvelle production d'alcalis organiques (*C. R.*, t. **48**, p. 446).
Sur le glycol octylique (*C. R.*, t. **49**, p. 80).
1864. Sur le glycol octylique (*Bull. Soc. chim.*, juillet 1864).
1868. Sur l'hydrate d'octylène (*C. R.*, t. **66**, p. 1211).
Sur le sulfure d'allyle (*C. R.*, t. **67**, p. 1259).
1869. Sur l'acétochlorhydrine de l'octylglycol (*C. R.*, t. **68**, p. 1324).
Sur l'oxydation de l'alcool octylique (*Bull. Soc. chim.*, t. **12**, p. 212).
1870. Thèse de doctorat sur les « Composés octyliques. » janvier 1870.
Sur la chlorhydrine de l'octylène (*Bull. Soc., chim.*, t. **13**, p. 404).
Action de l'oxychlorure de carbone sur l'hydrure d'octyle (*Bull. Soc. chim.*, t. **13**, p. 494).
1871. Sur l'acide pyruvique (*ibid.*, t. **16**, p. 5).
1873. Sur quelques réactions de l'acide pyruvique (*ibid.*, t. **19**, p. 103).
1875. Sur la constitution de l'acide persulfocyauique (en commun avec M. Ponmareff) (*ibid.*, t. **24**, p. 50).
1876. Sur la préparation des sulfo-urées (*C. R.*, t. **82**, p. 512).
Sur l'acide acétylpersulfocyanique (*C. R.*, t. **82**, p. 1103).
Sur deux nouvelles urées sulfurées (en commun avec M. Wehrlin) (*C. R.*, t. **83**, p. 347).
1877. Action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates des amines de la série grasse (*C. R.*, t. **84**, p. 351).
Sur l'oxydation des sulfures métalliques (en commun avec Guiot) (*C. R.*, t. **84**, p. 714).
Sur l'oxydabilité du sulfure de manganèse (en commun avec Guiot) (*C. R.*, t. **85**, p. 73, et *Ann. Ch. Phys.* (5), t. **12**, p. 3).
Sur quelques propriétés générales des sulfures métalliques en commun avec Guiot) (*C. R.*, t. **85**, p. 404).
Sur la dissociation des sels ammoniacaux en présence des sulfures métalliques (en commun avec Guiot) (*C. R.*, t. **85**, p. 37).
1878 Sur une méthode de séparation de l'arsenic des autres métaux (en commun avec J. Frommel) (*C. R.*, t. **86**, p. 828).
Sur la valeur de la magnésie comme antidote dans les empoisonnements par l'arsenic (avec Frommel) (*C. R.*, t. **87**, p. 332).
Sur les bains sulfureux (*Bull. Soc. chim.*, 1878).

1879. **Action de l'eau sur les sulfures métalliques (avec Frommel) (*Ann. Ch. Phys.* (5), t. 19, p. 189).**
Synthèse de l'aurine (avec Frommel) (*C. R.*, t. 88, p. 655).
Action des sels ammoniacaux sur quelques sulfures métalliques et application à l'analyse minérale (*C. R.*, t. 88, p. 972).

En commun avec P. Chautard :

1882. **Sur l'oxydation de l'acide pyrogallique dans un milieu acide (*C. R.*, t. 94, 24 avril 1882).**
Oxydation du pyrogallol en présence de la gomme arabique (*C. R.*, t. 94, 1er mai 1882).
Sur la purpurogalline (*C. R.*, 94, 15 mai 1882).
1885. **Sur l'iodoacétone (*C. R.*, t. 100, 9 mars 1885).**
1886. **Combinaisons de la quinone avec les phénols benzéniques (*C. R.*, t. 102, 10 mai 1886).**
1887. **Sur la distillation de l'acide citrique avec la glycérine (*C. R.*, t. 104, 26 septembre 1887).**
1890. **Application du sulfure de manganèse comme couleur plastique. (Pli cacheté déposé à la Société industrielle de Mulhouse le 6 juillet 1877 et ouvert le 26 mars 1890. (*Bull. de Soc. ind. de Mulhouse.*)**

NOUVEAUX ASPECTS DE LA THÉORIE DE LA VALENCE

Conférence faite devant la Société Chimique de France et la Société de Chimie-Physique, le 26 mars 1924.

Par M. T. M. LOWRY
Professeur à l'Université de Cambridge.

I. — Réactivité.

Structure des atomes et des molécules.

A la fin de la guerre, lorsque les chimistes retournèrent à leurs travaux familiers, ils trouvèrent que certains aspects de leur science étaient profondément changés et qu'elle avait pris un développement d'une extrême importance à la limite du domaine qui sépare la physique de la chimie. En particulier, ce développement avait conduit à des conceptions nouvelles et d'une grande portée sur la structure intime des atomes et des molécules.

a) *Structure des atomes.* — Tout d'abord en ce qui regarde les atomes, parlons de l'œuvre de Moseley, c'est-à-dire de la détermination expérimentale des nombres atomiques. Cette œuvre, interrompue brusquement par son départ aux armées comme volontaire et par sa mort prématurée à Gallipoli, avait pour conséquence de détrôner définitivement les poids atomiques de la place importante qu'ils avaient tenue, depuis plus d'un siècle, au titre des constantes les plus fondamentales des éléments.

La déchéance des poids atomiques auxquels les chimistes d'avant guerre avaient attaché une si grande importance, s'était achevée par la réalisation, aussitôt après la fin de la guerre, du spectrographe de masses. Cet instrument, qu'Aston avait médité pendant son séjour à l'Usine Royale du Service Aéronautique de Farnborough, conduisait non seulement à la découverte d'un grand nombre de nouveaux isotopes et à de nouvelles idées sur la nature de l'élément, mais aussi à une sorte de disgrâce de tous ces poids atomiques fractionnaires que les chimistes avaient si laborieusement déterminés. Ils apparaissaient maintenant, ainsi que la composition de l'eau de mer, comme de simples témoins de mélanges réalisés par la nature, et non comme des constantes fondamentales de l'atome. Enfin, la théorie des spectres de lignes et de la structure atomique, que Bohr avait développée en 1913, avait été aussi

généralement acceptée par les physiciens malgré son caractère révolutionnaire. De ce moment, elle commençait aussi à faire sentir son influence parmi les chimistes. Ils pouvaient enfin avoir le sentiment de se trouver en présence d'un modèle atomique d'un caractère si convaincant que la nécessité s'imposait de l'accepter comme correct.

b) *Structure des molécules.* — La théorie de Bohr est, pour le moment, limitée à la structure et aux propriétés des atomes et des ions isolés. Mais il est bien clair que les molécules aussi doivent avoir une structure électronique définie. Pourtant la théorie physique des molécules en est encore à la première enfance ou, comme dit Sommerfeld, elle est « sur le point d'être créée » et elle n'est pas encore capable de rendre pleinement service aux chimistes. En vérité, l'électron a mis bien longtemps à faire sentir son influence en chimie; 25 ans déjà se sont écoulés depuis que J. J. Thomson démontra que l'électron était un constituant commun de tous les éléments. Depuis cette époque, des théories variées de la valence ont été proposées, notamment par Thomson en 1904 et par Ramsay en 1908, d'après lesquelles le passage d'un électron d'un atome à un autre a pour effet de créer entre eux une attraction électrostatique et de donner ainsi une raison physique à leur affinité réciproque; mais ces théories n'ont pas réussi à faire impression sur les chimistes ni à leur rendre un réel service. La raison toutefois de cet insuccès est maintenant claire; c'est que toutes ces théories ne rendaient compte que de la moitié des faits d'affinité chimique, laissant l'autre moitié encore inexpliquée. Ainsi, le mécanisme du transfert d'électron peut expliquer d'une façon très satisfaisante la combinaison d'éléments dissemblables comme sodium et chlore, calcium et soufre; mais il devient au contraire, presque ridicule d'en essayer l'application à des atomes d'éléments semblables tels que les atomes de chlore unis par paires dans le gaz chlore, ou les chaînes d'atomes de carbone qui jouent un rôle si important en chimie organique.

Toutefois, à mon avis, le mémoire du Professeur G. N. Lewis sur « l'atome et la molécule » publié en 1916 marque un tournant dans l'histoire de la chimie parce qu'il expose clairement, peut-être pour la première fois, l'histoire complète de l'affinité chimique. Ce mémoire est intéressant par la théorie plausible qu'il contient, de l'origine électronique des différents types d'affinité chimique; mais il est important surtout parce qu'il établissait pour les chimistes, avec une netteté inconnue jusque-là, l'existence réelle de deux espèces de valences. Pour cette contribution à l'art de penser clairement, les chimistes ont, à l'égard du professeur Lewis, une dette de longue gratitude.

Les deux espèces de valences.

a) *Théorie de la valence de Lewis.* — D'après Lewis, les deux sortes de valences sont caractérisées, d'une part, par le transfert d'électrons et, d'autre part, par la mise en commun d'électrons. Le transfert d'électrons a lieu généralement entre atomes dissem-

blables, mais la mise en commun peut avoir lieu aussi entre atomes semblables. Dans le premier cas. la liaison entre les atomes est une attraction électrique entre des ions de charge contraire. Elle est nécessairement de caractère dissymétrique, puisqu'elle peut toujours être représentée par des lignes ou des tubes de force passant invariablement d'une charge positive dans l'un des atomes à une charge négative dans l'autre. Dans le second cas, la liaison peut être complètement symétrique; ainsi deux atomes de chlore peuvent être représentés comme unis par l'affinité de leurs noyaux positifs pour un doublet ou paire d'électrons. doublet auquel chaque atome a fourni un électron.

Que les atomes soient semblables ou dissemblables. la force qui détermine l'affinité chimique est la même. Elle est due. dans chacun des cas. à la tendance qui incite les électrons planétaires. entourant les noyaux des atomes. à prendre la configuration stable des gaz inertes. Si le nombre total des électrons est suffisant, il se forme. par transfert d'électrons. une série de systèmes électroniques complets; si ce nombre est moindre. il faut que quelques électrons soient employés deux fois et alors la structure électronique est complète par le fait des électrons mis en commun.

Langmuir a désigné l'aptitude au partage des électrons sous le nom de *covalence* tandis que le transfert d'électron est désigné par le terme d'*électrovalence*. Lewis, d'autre part, désire réunir les termes de *liaison* et de *valence* au type non polaire de liaison, et il voudrait laisser de côté l'attraction électrostatique entre ions comme un phénomène qui ne suppose la formation d'aucune espèce de lien et qui n'exige pas même le développement d'une valence définie dans les atomes chargés. Mais ceci est contraire à l'usage bien établi d'après lequel les chimistes, pendant une période d'environ 70 ans, ont assigné une valence définie non seulement au carbone, à l'oxygène et à l'hydrogène dans les composés organiques, mais aussi au sodium et au chlore dans le sel commun. On peut bien conserver cet usage du mot valence tout en réservant le terme liaison pour le type d'union que Langmuir désigne comme covalence.

b) *Union polaire et non polaire.* — L'existence de ces deux types d'union a été reconnue vaguement, il y a près de cent ans, mais on les a constamment confondus l'un avec l'autre :

1° La liaison dissymétrique ou *polaire* est spécialement caractéristique de la chimie inorganique. Elle représente une version moderne de la théorie dualistique ou électrochimique de Berzelius qui croyait que la combinaison chimique était toujours due à l'union d'atomes de types opposés. On exprime maintenant cette sorte d'union en écrivant les formules du sel marin, $\overset{+}{Na}\overset{-}{Cl}$, et du sulfure de calcium, $\overset{++}{Ca}\,\overset{--}{S}$, sans mettre en évidence aucun lien entre les atomes ou les ions sinon l'attraction électrostatique qui résulte de leurs charges opposées. On devrait faire remarquer que, dans les conditions normales, ces charges électriques ne peuvent pas se neutraliser l'une l'autre, puisque même les cristaux sont composés d'ions étroitement serrés et non pas de molécules ou d'atomes.

A l'état de vapeur (et peut être aussi en solutions concentrées) ces ions voyagent probablement par paires, mais là encore sans se neutraliser l'un l'autre;

2° La liaison *non polaire* d'autre part est caractéristique de la chimie organique. Ainsi, quand Dumas découvrit que le « chlore possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène de certains corps, en le remplaçant atome pour atome », il étudiait en réalité la combinaison des atomes de type semblable. C'est ainsi qu'il a posé les bases de ce développement fécond qui a trouvé son apogée dans les formules de structure de Kekulé et les liaisons orientées de Le Bel et van t'Hoff. Cette liaison symétrique ou non polaire peut se représenter par les traits de nos formules familières telles que :

```
                    H   H
                    |   |
Cl-Cl      et    H—C——C—H
                    |   |
                    H   H
```

c) *Confusion entre les modes d'union polaire et non polaire.* — Je n'ai pas besoin de rappeler en détail le conflit qui s'éleva entre les partisans de ces doctrines rivales. Ce conflit était d'autant plus âpre que les deux doctrines étaient correctes, l'une principalement en chimie minérale, l'autre principalement en chimie organique, si bien qu'elles pouvaient toutes les deux s'appuyer sur les preuves expérimentales les plus rigoureuses. Toutefois, il est utile de rappeler à quel échec total aboutit Berzelius quand il essaya d'appliquer la liaison polaire de la chimie minérale à l'explication de la structure et des propriétés des produits organiques. En effet, il devient évident à présent que la plupart des anomalies découvertes dans la chimie organique moderne depuis l'ère de Kékulé ont dû leur origine à ce fait, que les composés organiques développent quelquefois les liaisons polaires de la chimie minérale, et que le lien non polaire n'est pas le seul type possible d'union. En vérité, les chimistes organiciens ont failli recommencer l'erreur de Berzelius, en concentrant leur attention sur un seul aspect des phénomènes, en réalité doubles, de l'affinité chimique et en négligeant presque complètement l'autre comme s'il était tout à fait en dehors du champ de leurs expériences.

d) *Symbole de valence.* — L'un des grands mérites de la théorie de la valence de Lewis c'est que, fondée sur la structure électronique de la matière et susceptible d'être exprimée par des diagrammes électroniques, elle peut néanmoins s'exprimer aussi à l'aide de nos anciens symboles familiers. En réalité, l'un des principaux objets que j'ai en vue dans cette conférence est d'établir que les deux symboles —— et +— suffisent pour exprimer tous les types d'unions qui se présentent en chimie. Ainsi les liaisons en zigzag simples ou doubles de von Baeyer, les lignes pointillées et les parenthèses de Thiele, les valences principales et les valences supplémentaires de Werner, les crochets rectangulaires de Werner et les crochets courbes de la formule de Hantzsch pour les acides car-

boxyliques aussi bien que les mystérieuses liaisons centriques d'Armstrong et de von Baeyer et la liaison allongée en para de la formule de Dewar pour le benzène. tout cela peut être remplacé par l'un ou l'autre des symboles ci-dessus.

Méthodes pour distinguer les deux types de valence.

a) *En comptant les électrons.* — Il est presque toujours possible de décider lequel des deux types de valence doit être assigné à un composé particulier et cela simplement en comptant les électrons. Ainsi chaque molécule du fluorure de sodium NaF contient $11 + 9 = 20$ électrons, c'est-à-dire exactement le même nombre que deux atomes de néon. La combinaison chimique s'effectue, par conséquent. par un transfert d'électron où deux atomes avec $11 + 9$ électrons donnent naissance respectivement à deux ions contenant 10 électrons chacun :

$$\mathrm{Na} + \mathrm{F} \longrightarrow \overset{+}{\mathrm{Na}}\mathrm{F}$$

Si l'on néglige les électrons K de chaque atome, et si l'on représente seulement les électrons L, cette action peut aussi être figurée par une équation électronique telle que la suivante :

$$:\ddot{\underset{..}{\mathrm{Na}}}: + :\dot{\underset{..}{\mathrm{F}}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{\mathrm{Na}}}: + :\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:$$

Dans ce cas la mise en commun est impraticable puisque le nombre d'électrons présents suffit pour la saturation de chacun des deux ions et que tout électron mis en commun serait en excès. D'autre part, une molécule du gaz fluor, F^2, contient seulement 18 électrons. On ne peut donc atteindre la configuration du néon que par la mise en commun d'électrons ainsi qu'il apparaît dans la formule ci-dessous :

$$:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:$$

Naturellement il n'y a aucune raison pour que cette molécule ne puisse pas se briser en ions $F^2 \rightleftarrows \bar{F} + \bar{F}$; mais ce changement exige la désintégration du double octet en un octet et un sextet :

$$:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}: \rightleftarrows :\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}} + :\ddot{\underset{..}{\mathrm{F}}}:$$

Toutefois, à l'encontre des ions jumeaux qui représentent l'état normal de la molécule de fluorure de sodium, cet état n'est pas la forme normale de la molécule de fluor; il représente un état de dissociation où la molécule se trouve momentanément résolue en ions. bien qu'elle soit tout à fait incapable de persister sous cette forme.

b) *Subdivision des liens polaires.* — La seconde méthode de

distinguer les deux types de valence met en question la subdivision des liens. On doit à Le Bel et à van t'Hoff la théorie d'après laquelle les quatre valences d'un atome de carbone s'irradient dans l'espace dans quatre directions correspondant aux quatre axes ternaires d'un tétraèdre régulier. Cette idée a trouvé une base solide, non seulement dans les faits d'activité optique, mais aussi dans les observations que résume la théorie bien connue des « tensions » de von Baeyer. Aussi a-t-elle été universellement acceptée par les chimistes organiciens; mais, par contre, elle a été finalement récusée par Werner qui, dans son livre *Neuere Anschauungen* développe la théorie opposée ainsi qu'il suit :

« Supposons que l'atome soit formé de matière homogène; des hypothèses sur sa forme sont inutiles, mais pour la simplicité nous pouvons le supposer sphérique.

« L'affinité est une force attractive qui s'exerce à partir du centre de l'atome et qui a la même valeur en tous les points de sa surface. D'une telle définition de l'affinité, il résulte naturellement qu'il n'existe pas d'unités d'affinité séparées.

« La valence n'est pas autre chose qu'un nombre qui a été trouvé expérimentalement, et qui exprime le rapport suivant lequel les atomes se combinent entre eux. Elle ne dépend pas d'un atome seul, mais plutôt de la nature de tous les atomes présents dans une molécule prise en particulier.

« La quantité d'affinité saturée par le fait de la liaison de deux atomes est distribuée sur un segment circulaire défini à la surface de l'atome et varie dans de larges limites selon la nature de l'atome. »

Les deux conceptions de la valence que nous venons de définir étaient présentées comme des théories opposées. Chacune d'elles apparaissait à son auteur comme l'expression véritable des faits de combinaison chimique. On voit aisément aujourd'hui que Le Bel et van t'Hoff, d'une part, décrivaient exactement les conditions qui régissent une molécule où les atomes sont retenus ensemble par des liens non polaires. Werner, d'autre part, décrivait avec une exactitude égale les conditions qui doivent régner dans une molécule, disons d'un sel métallique, formée d'une série d'ions retenus ensemble par les seules forces électrostatiques. Ainsi les liaisons non polaires sont : 1° fixées en direction; 2° limitées en nombre et indivisibles, tandis que l'affinité chimique des ions de charges opposées est : 1° uniformément répartie à la surface de chaque ion; 2° susceptible d'être divisée à l'infini. Aussi quoique la vapeur du sel marin ait ses molécules formées probablement par des ions individuels de sodium et de chlore associés deux à deux, un cristal de sel gemme possède une structure telle que chaque ion sodium est entouré symétriquement par six ions chlore et que, réciproquement, chaque ion chlore est entouré symétriquement par six ions sodium. Ainsi la liaison polaire entre sodium et chlore dans une molécule de sel commun se trouve, dans un cristal de sel gemme, subdivisée en six parties au moins. Cette subdivision des liaisons tend à former un réseau continu d'affinité, et elle explique d'une façon évidente la dureté et le point de fusion élevé des

cristaux des sels métalliques. Pourtant, aucune subdivision de ce genre n'est possible dans le cas des liaisons non polaires, comme celles qui unissent les atomes de carbone dans les chaînes, véritables épines dorsales, des composés organiques.

c) *Analyse des cristaux par les rayons X.* — Il est tout particulièrement intéressant de faire remarquer que les deux types de valence postulés respectivement par Le Bel et van t'Hoff et par Werner ont été l'un et l'autre révélés par l'analyse aux rayons X des cristaux :

1° Sur un grand nombre de cristaux, spécialement de sels minéraux, on a démontré qu'ils étaient constitués non pas d'atomes neutres, mais d'ions. On en a fait la preuve certaine, par exemple, dans le cas du fluorure de lithium $\overset{+}{Li}\overset{-}{F}$ dont les ions ont leur contenu d'électrons dans le rapport de 2 à 10, c'est-à-dire de 1 à 5, tandis que les atomes auraient leur contenu d'électrons dans le rapport de 3 à 9, c'est-à-dire de 1 à 3. Toutefois, ces ions sont toujours étroitement serrés, exactement comme des sphères qui pourraient glisser librement l'une sur l'autre. Ils nous fournissent justement une représentation claire du type de valence décrit par Werner où l'affinité de chaque atome est répartie entre tous les atomes de type opposé qui peuvent être amenés en contact avec sa sphère d'affinité.

2° D'autre part, les cristaux de diamant et de glace sont d'une structure tellement ouverte que, si on pouvait traiter ces atomes comme des ions sphériques, et les serrer les uns contre les autres, on pourrait facilement loger, dans le même espace, deux fois plus d'atomes qu'ils n'en contiennent réellement. Mais ceci est impossible puisque, d'après la règle de Le Bel et van t'Hoff, chaque atome de carbone ne peut s'unir avec d'autres atomes que dans quatre directions nettement définies inclinées l'une sur l'autre d'un angle de 109° 1/2. Aussi le modèle prend la forme d'un réseau ouvert dont la moitié du volume reste inoccupée. En réalité, il est facile de calculer d'après la masse ($12 \times 1,65 = 19.8$ Å) et le diamètre mesuré (1,52 Å) de l'atome de carbone que si les atomes étaient étroitement serrés la densité serait de 8 tandis que la densité réelle du diamant n'est que 3,5. Des conditions analogues, mais d'un type plus exagéré encore se rencontrent dans la glace, où chaque atome d'oxygène est entouré seulement par quatre atomes d'hydrogène (distribués sur un tétraèdre) tandis que les atomes d'oxygène eux-mêmes sont deux à deux séparés l'un de l'autre par l'interposition d'un atome d'hydrogène. Dans ces conditions, alors que la densité réelle de la glace est inférieure à 1, des sphères d'oxygène étroitement serrées avec leur masse de $16 \times 1,65 = 26,4$ Å et leur diamètre de 1.3 Å donneraient des cristaux d'une densité égale à 17,25. Ces réseaux ouverts sont nettement caractéristiques du type de valence postulé par Le Bel et van t'Hoff, où les forces d'affinité chimique sont localisées en de certains points ou sur de certains axes de l'atome au lieu d'être, comme le supposait Werner, distribuées uniformément à la surface d'une sphère.

La valence de l'hydrogène.

a) *Un type unique de valence.* — La méthode simple qui cousiste à compter les électrons pour faire choix entre les deux types de valence ne peut pas s'appliquer au cas de l'hydrogène, puisque la configuration stable de cet élément peut comporter soit 0, soit 2 électrons, tandis que dans les autres cas les alternatives sont 2 ou 10 ; 10 ou 18, etc... C'est pourquoi, dans une molécule de fluorure d'hydrogène $H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$ on peut considérer l'hydrogène ou bien comme ayant en commun une paire d'électrons avec le fluor, ou bien comme ayant cédé un électron à celui-ci. Dans le premier cas, il aurait une enveloppe de 2 électrons, dans le second, l'enveloppe n'en contiendrait plus aucun. Le premier état serait représenté par le symbole H — F et le second par le symbole $\overset{+}{H}\overset{-}{F}$; mais dans ce cas particulier, il est douteux qu'on puisse marquer une distinction quelconque entre les deux états. Il y a bien plutôt une foule de preuves expérimentales en faveur de cette opinion que si les deux états existent ils peuvent du moins se transformer continuellement l'un dans l'autre, si bien qu'on ne peut tracer de limite ferme entre les deux.

L'ambiguïté relative au type de valence qu'il convient d'assigner à l'hydrogène a été longtemps un sujet familier parmi les discussions sur la classification des éléments; on y a posé souvent la question de savoir si l'hydrogène univalent devait être classé avec les métaux alcalins ou avec les halogènes univalents. On voit maintenant que l'hydrogène se tient à part, étant le seul élément dont l'électron-valence appartient à la série K; c'est-à-dire dont l'enveloppe stable, une fois complétée, ne contient que deux électrons seulement. C'est pourquoi il manifeste un type de valence unique qui présente quelques analogies avec l'électrovalence des métaux alcalins (par exemple quand on formule les acides comme des sels d'hydrogène) et quelques analogies aussi avec la covalence non polaire des halogènes dans leurs composés organiques (par exemple quand on trouve à l'hydrogène liquide les propriétés d'un homologue inférieur des hydrocarbures de la série des paraffines).

b) *Propriétés particulières à l'ion hydrogène.* — Le caractère unique de l'ion hydrogène est dû non seulement à ce fait que son enveloppe complète est un simple doublet (et non pas un octet) d'électrons-valence mais à une autre raison encore : tandis que tous les ions métalliques sont formés d'un noyau positif entouré d'une ou de plusieurs enveloppes d'électrons, un atome d'hydrogène ionisé, tout comme une particule α, est un simple noyau tout nu, sans aucun électron planétaire. Par suite, s'il peut vivre d'une existence transitoire dans les rayons positifs d'un tube à décharge, il ne peut durablement exister à l'état libre; il est au contraire inévitable qu'il soit presque immédiatement capté par le système électronique de quelque autre atome. Ainsi, dans un tube à vide, on le voit s'unir même au néon, sous la forme d'un hydrure instable

$\bar{Ne}H$ ou : $\ddot{\underset{..}{Ne}}$: H. De même en solution aqueuse, il est probable que l'ion hydrogène libre trouve immédiatement sur un atome d'oxygène un « couple solitaire » d'électrons non partagés et qu'il s'unit avec lui. Il transforme ainsi une molécule d'eau en un radical oxonium, ainsi qu'il suit :

$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ H + :O: & \rightleftarrows & H:O: \\ H & & H \end{array}$$

Pour cette raison nous devons formuler l'ionisation d'un acide par l'eau non pas comme la simple dissociation d'une molécule isolée, mais comme une double décomposition où deux molécules réagissent entre elles et donnent naissance à deux ions :

c'est-à-dire, non pas : $HCl \rightleftarrows \overset{+}{H} + \bar{Cl}$

mais bien : $HCl + OH^2 \rightleftarrows \overset{+}{OH^3} + \bar{Cl}$

qu'on peut comparer avec : $HCl + NH^3 \rightleftarrows \overset{+}{NH^4} + \bar{Cl}$

c) *Hydrogène bivalent.* — L'étude du modèle d'un cristal de glace montre tout à fait clairement que chaque atome d'oxygène est en contact avec quatre atomes d'hydrogène et que chaque atome d'hydrogène est en contact avec deux oxygènes. Le cristal doit donc sa cohésion tout aussi bien à la bivalence de l'hydrogène qu'à la quadrivalence de l'oxygène. La quadrivalence de l'oxygène est depuis longtemps chose accordée, mais cette notion d'un hydrogène bivalent, qui en est le complément, est encore loin d'être orthodoxe. Il est vrai que l'hydrogène a souvent été choisi comme un étalon de valence, précisément pour cette raison « qu'il ne possède qu'une liaison et que, par suite, il est incapable de relier ensemble d'autres atomes ». Et pourtant l'opinion que nous suggérons à présent trouve aussi un argument dans l'existence de fluorures acides tels que KHF^2 ou de l'ion univalent $\bar{HF^2}$. Du point de vue de la théorie électronique, il est impossible que deux ions fluor s'attirent l'un l'autre puisque chacun porte un octet complet d'électrons et que tous deux sont négativement chargés. Aussi dans l'ion complexe $[HF^2]$ ils ne peuvent être retenus ensemble que par leur commune attraction pour l'hydrogène, attraction qui leur sert de lien entre eux. L'explication la plus simple consiste à supposer qu'on proton est attiré sur un ion fluor par un « couple solitaire » d'électrons non partagés mais qu'il est capable en même temps d'obéir à l'attraction d'un autre doublet non partagé sur un deuxième ion fluor. La structure électronique de l'ion est figurée par les formules :

$$:\underset{..}{\overset{..}{F}}:H:\underset{..}{\overset{..}{F}}: \quad \text{ou} \quad [\bar{F}\ \overset{+}{H}\ \bar{F}]$$

où l'on voit dans la charge positive du proton la double raison de son attraction simultanée pour deux ions fluor négativement chargés.

L'idée qu'un atome d'hydrogène peut être attiré en même temps par deux oxygènes a déjà été appliquée par Pfeiffer en 1913 (*Ann.*, 1913. t. **398**, p. 152) au cas des *o*-hydroxyanthraquinones et par Hantzsch en 1917 (*D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 1422) au cas des acides carboxyliques auxquels il assignait en outre une formule complètement symétrique $R.C{<}^{O}_{O}\}H$. Werner pensait sans doute à quelque chose d'analogue quand il écrivait l'ion HF^2 sous la forme (F.HF); mais dans ce cas il laissait la formule dissymétrique et je ne sais pour quelle raison il n'employait pas le symbole caractéristique d'un ion complexe [F.H.F]. Toutefois, l'importance de cette forme de liaison a été depuis peu reconnue sous le titre de « Coordination de l'hydrogène » (Lowry and Burgess, *Trans. chem. Soc.*. 1923, t. **123**, p. 2111) ou bien « Hydrogène bivalent » (G. N. Lewis, *Valence*, 1923. p. 109; comparez Latimer et Rodebusch, *J. Amer. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 1441). On a trouvé quelques applications analogues à celle-ci en chimie minérale. mais il paraît probable qu'on en trouvera un plus grand nombre en chimie organique. En particulier, l'attraction d'un noyau d'hydrogène (déjà uni par une liaison à un atome de carbone. par exemple) pour un couple solitaire d'électrons sur un atome d'azote d'oxygène ou d'halogène expliquera dans la grande majorité des cas l'affinité résiduelle qu'on observe parfois dans les composés organiques. Parmi ces cas, on peut mentionner les suivants :

1° La polymérisation de l'acide acétique :

$$CH^3.C\begin{matrix}\diagup OHO \diagdown \\ \diagdown OHO \diagup\end{matrix}C.CH^3$$

2° L'absence de rotation libre qui conduit à une dispersion rotatoir anormale dans l'acide tartrique et ses éthers. Elle peut s'expliquer par l'existence de deux formes isomériques de l'acide (et de la plupart de ses dérivés), l'une de ces formes ayant ses hydrogènes hydroxyliques liés simultanément à 2 atomes d'oxygène comme dans la formule :

```
              OC²H⁵
                :
       O        C
     /   \ H /    \
    H      C       O
    |      |       |
    O      C       H
     \   / H \    /
       C        O
       :
     OC²H⁵
```

3° L'absence de rotation libre qui conduit à l'activité optique

dans les acides diphéniques de Kenner et Christie (*Trans. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 614. etc.);

4° Les propriétés anormales des ortho-dérivés du benzène tel que l'*o*-nitrophénol :

```
          H
        /   \
       O     O
       |     |
       C     N-O
     /   \  /
   HC      C
   |       |
   HC      CH
     \    /
       C
       H
```

(comparez Sidgwick, *Trans. chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 527);

5° La stabilité de certains composés énoliques dont la formule peut être écrite avec des noyaux hexagonaux conjugués et l'absence constatée des énols isomériques non coordonnés. Exemples : l'acétoacétate d'éthyle (I) et le benzoylcamphre (II) (Lowry et Burgess, *loc. cit.*).

```
                                              C6H5
          H                                     |
          C                                     C
        /   \                                 /   \
   CH3.C     C.CO.OC2H5                      C     O
       |     |                      C8H14 <  |     |
       O     O                               C     H
        \   /                                 \   /
          H                                     O
         (I)                                  (II)
```

Dans chacun de ces cas on ne connaît qu'une seule forme énolique bien que la théorie en prévoie au moins quatre;

6° La formation de composés d'addition instable par des molécules organiques (Norris, *J. Amer. chem. Soc.*, t. **38**, p. 702, 1916; comparez Lowry, *Chemistry and Industry*, t. **43**, p. 218, 1924);

7° Une nombreuse série de phénomènes qu'on a expliqués jusqu'ici par l'empêchement stérique, mais qui ont probablement une origine chimique déterminée plutôt qu'une cause purement mécanique.

Coordination.

Il existe un autre groupe de cas où la distinction entre les deux genres de valence est délicate : c'est celui des composés de coordination, si abondants parmi les dérivés des éléments de transition. En tout cas, ces métaux présentent un problème curieux de valence, car il s'agit ici de dépouiller une enveloppe incomplète, non de tous ses électrons, mais seulement d'un nombre limité d'entre eux, 2, 3 ou 4 ; après quoi les 2, 3 ou 4 unités positives en excès sur le squelette de l'atome maintiennent si fortement les électrons résiduels

qu'aucun d'eux ne se laisse plus extraire. Pourtant, c'est grâce à la théorie électronique de la valence que, pour la première fois, on arrive à une interprétation simple de quelques composés. Par exemple, on représente les carbonyles :

$$Mo(CO)^6, \quad Fe(CO)^5, \quad Ni(CO)^4$$

par un schéma dans lequel le métal prend en commun avec le groupe CO deux des électrons de celui-ci; sa propre enveloppe externe, s'enrichissant par suite de 12, 10, 8 électrons, en possède finalement autant que celle du gaz inerte suivant (Langmuir, *Science*, 22 juillet 1921, p. 65). Cette explication vaut encore pour le cobalt-carbonyle de formule $Co^2(CO)^8$ ou $(CO)^4Co-Co(CO)^4$, où le radical $Co(CO)^4$ contient un électron de moins que la molécule $Ni(CO)_4$, mais où un couple d'électrons est commun à deux atomes de cobalt.

On peut expliquer de façon analogue la stabilité des composés de coordination sextuple des ions :

$$\overset{++}{Fe} \quad \overset{+++}{Co}$$

$$\overset{+++}{Rh} \quad \overset{++++}{Pd}$$

$$\overset{+++}{Ir} \quad \overset{++++}{Pt}$$

Ainsi, dans les composés $[Co.6NH^3]Cl^3$ et $K^2[Pt.Cl^6]$, l'ion métallique, par la mise en commun de 12 électrons (6 doublets) de NH^3 et de Cl, élève le nombre de ses électrons périphériques de $27-3=24$ à 36 et de $78-4=74$ à 86, respectivement comme dans le krypton et le niton.

Cette mise en commun implique :

1° Le transfert d'un électron (la moitié du doublet en commun) de chaque radical coordonné à l'atome métallique central;

2° La création d'une liaison entre le métal et la molécule ou le radical coordonnés avec lui (Sidgwick, *Trans. chem. Soc.*, t. **123**, p. 125; 1923).

Ainsi, tandis que le groupement initial de six ions chlore autour d'un ion platinique peut se réduire à une simple agrégation, de même que dans le sel gemme il y a six ions chlore autour de chaque ion sodium, Sidgwick considère que la coordination exige six liaisons réelles entre le métal et l'halogène, analogues à celles qui existent entre le chlore et le carbone dans le tétrachlorure de carbone :

$$\begin{matrix} & \bar{Cl} & \\ \bar{Cl} & & \bar{Cl} \\ & \overset{....}{Pt} & \\ \bar{Cl} & & \bar{Cl} \\ & \bar{Cl} & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & Cl & \\ Cl\diagdown & | & \diagup Cl \\ & Pt & \\ Cl\diagup & | & \diagdown Cl \\ & Cl & \end{matrix} \quad \text{à comparer avec} \quad \begin{matrix} Cl\diagdown & & \diagup Cl \\ & C & \\ Cl\diagup & & \diagdown Cl \end{matrix}$$

Cette manière de voir conduit à des conclusions très simples,

lorsque le nombre des électrons externes du métal atteint celui du gaz inerte suivant, mais sinon, des complications s'élèvent du fait de la formation de composés de coordination très stables comme pour les corps :

$[Cr.6NH^3]Cl^3$	3 électrons en moins
$K^3[Fe.6CN]$	1 électron en moins
$K^2[Co.6CN]$	1 électron en trop
$[Ni.6NH^3]Cl^2$	2 électrous en trop

De même dans les composés du nickel récemment étudiés par le Professeur Job et son élève M. Samuel (*C. R.*, t. **177**, p. 188; 1923) nous trouvons la série intéressante ci-dessous :

	Valence du nickel	Nombre de coordination	Nombre d'électrons
$K^2NiC^3N^3$	1	3	28 — 1 + 6 = 33
$K^2NiC^4N^4$	2	4	28 — 2 + 8 = 34
$K^2NiC^3N^3(CO)$	1	4	28 — 1 + 8 = 35
—	—	—	= 36
$K^2Ni(OH)^2C^3N^3(NH^3O)$...	3	6	28 — 3 + 12 = 37
$K^4NiC^6N^6$..............	2	6	28 — 2 + 12 = 38

Dans cette suite, le seul membre absent esl celui qui correspond au gaz inerte, le krypton.

On a expliqué de telles particularités en supposant que, dans chaque cas de coordination quadruple ou sextuple, il se forme un groupe externe de 8 ou 12 électrons communs, tandis qu'un groupe interne demeure parfois incomplet. Beaucoup plus rarement, les électrons sont en excès. Cependant, dans le cas du cobalto-cyanure de potassium, $K^4CoC^6N^6$, le composé est terriblement embarrassé de son électron supplémentaire; si bien qu'il se comporte en quelque sorte comme un métal dont l'action sur les acides provoque un dégagement d'hydrogène. Cette libération se fait avec une telle énergie que l'oxygène gazeux passe à l'état de peroxyde d'hydrogène. Cependant, même quand le nombre total d'electrons n'est pas celui d'un gaz inerte. Sidgwick semble avoir raison de soutenir que la coordination comporte à la fois et le transfert d'un electron de la molécule ou du radical coordonné sur l'atome métallique central et la formation d'une liaison réelle entre eux.

Réactivité des liaisons simples.

En chimie minérale, on a coutume de considérer les réactions entre ions comme instantanées. et ce sont bien, en vérité, les transformations les plus importantes dans ce domaine; on s'en rend compte en consultant les tables ordinaires d'analyse quali-

tative, entièrement dominées par des réactions ioniques telles que :

$$AgNO^3 + NaCl = AgCl + NaNO^3 \quad \text{ou} \quad \overset{+}{Ag} + \overset{-}{Cl} = \overset{+}{A}gCl$$

$$PbCl^2 + H^2S = PbS + 2HCl \quad \text{ou} \quad \overset{++}{Pb} + \overset{--}{S} = \overset{++--}{PbS}$$

En chimie organique, au contraire, sauf le cas spécial de la formation de sels à partir des acides organiques, on n'attache généralement aucune importance à l'ionisation, et on considère la réaction entre molécules comme le seul type courant de transformation chimique.

Mon opinion est tout autre. Je considère que :

1° Certains des réactifs organiques les plus actifs sont déjà ionisés ;

2° Les autres doivent leur activité à une possibilité d'ionisation, par exemple par l'influence d'un catalyseur.

Je conclus donc qu'*en chimie organique, exactement comme en chimie minérale, les réactions ont lieu presque toujours entre ions*, bien qu'eu certains cas des chaînes d'atomes puissent réunir ces ions et les empêcher de se mouvoir indépendamment, par exemple dans l'électrolyse.

a) *Réactifs ionisés en chimie organique.* — 1° En comptant simplement les électrons, on peut établir la nécessité de l'ionisation d'un grand nombre de composés organiques simples (1). Par exemple, le méthanol sodé doit être représenté par une paire d'ions exactement comme il en est du fluorure de sodium :

$$\overset{+}{N}a\overset{-}{O}CH^3 \quad \text{ou} \quad :\ddot{\underset{..}{Na}}: + :\ddot{\underset{..}{O}}:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:H$$

$$\text{à comparer avec} \quad \overset{+}{N}a\overset{-}{F} \quad \text{ou} \quad :\ddot{\underset{..}{Na}}: + :\ddot{\underset{..}{F}}:$$

2° Pour des raisons analogues, on est conduit à attribuer une structure ionisée au méthyliodure de magnésium et au zinc-méthyle. Il est improbable, en effet, que des métaux tels que le magnésium et le zinc, qui perdent si facilement deux électrons pour former des ions bivalents, en acquièrent un surplus par une mise en commun avec d'autres atomes (2). Ces réactifs s'écriront donc :

$$\overset{++}{Mg}\,\begin{matrix}\overset{-}{C}H^3\\ \overset{-}{I}\end{matrix} \quad \text{et} \quad \overset{++}{Zn}\,\begin{matrix}\overset{-}{C}H^3\\ \overset{-}{C}H^3\end{matrix}$$

(1) Nous laissons de côté les composés métalliques qui sont ou peuvent être coordonnés; nous les considérerons dans la prochaine conférence.

(2) M. W. H. Mills insinue pourtant la possibilité que le réactif de

3° En général, en chimie organique, la valeur des métaux en tant que réactifs, semble dépendre de leur aptitude à former des *dérivés ionisés*, dans lesquels il peut se produire des transformations chimiques très rapides.

b) *Ionisation des réactifs.* — Lorsqu'un réactif agit sur un composé organique, il se scinde presque toujours en deux parties. C'est ce qui se passe évidemment dans des cas tels que la chloruration du méthane et la nitration du benzène, où le réactif se partage entre deux molécules :

$$CH^4 + Cl^2 \rightarrow CH^3Cl + HCl$$
$$C^6H^6 + HO.NO^2 \rightarrow C^6H^5.NO^2 + HOH$$

Mais il en est de même encore pour beaucoup de composés d'addition dans lesquels le réactif s'ajoute comme le ferait un ensemble de deux radicaux et non comme une seule molécule. Ex. :

$$CH^3.CHO + HCN \rightarrow CH^3.CH\langle{}^{OH}_{CN}$$

$$CH^3.CHO + NaHSO^3 \rightarrow CH^3.CH\langle{}^{OH}_{SO^2ONa}$$

Je n'ai trouvé qu'un type d'exception à cette règle : c'est le cas de la fixation des molécules d'ammoniaque ou d'amines, de l'oxyde de carbone ou de l'oxyde azotique, dans les complexes métalliques coordonnés. Dans ce cas la molécule du réactif s'ajoute en bloc, sans se diviser.

De quelle manière donc se fait la rupture d'un réactif? En général, une liaison ne peut se briser que de deux manières, soit : 1° Par une dissociation symétrique en radicaux ou atomes neutres, soit, 2° Par une dissociation dissymétrique en ions chargés. Par exemple, dans le cas du gaz chlore, deux possibilités se présentent :

1° *Une dissociation en atomes :*

$$Cl\text{-}Cl \rightleftarrows 2\ Cl$$

ou :

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}: \rightleftarrows 2:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

2° *Une dissociation en ions :*

$$Cl\text{-}Cl \rightleftarrows \overset{+}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

ou :

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}: \rightleftarrows :\ddot{\underset{..}{Cl}} + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Dans le premier cas, le double octet de la molécule de chlore

Grignard, $MgCH^3I, 2(C^2H^5)^2O$, soit un composé coordonné, dans lequel le magnésium est uni par des liaisons réelles, non seulement au méthyle et à l'iode, mais à l'oxygène. S'il en est ainsi, il faut le classer sous *(b)* comme réactif ionisable et non sous *(a)* comme réactif ionisé.

contenant 14 électrons M se scinde en deux septets, c'est-à-dire en deux atomes neutres portant chacun une enveloppe extérieure de 7 électrons. Dans l'autre cas, il se brise en un sextet et un octet. Puisque le squelette de chaque atome (le noyau plus les couches internes d'électrons) porte une charge nette de 7 unités positives, il faut que le sextet soit chargé positivement et l'octet négativement, c'est-à-dire que la molécule ait été résolue en ions. Avec G. N. Lewis, pour qui la stabilité du doublet dépasse de beaucoup celle de l'octet, je considère la rupture du premier comme étant tout à fait improbable.

On peut dire encore qu'en général « *la rupture d'une liaison s'effectue par la conversion d'une covalence en une électrovalence* » et qu'inversement « *la synthèse d'une liaison s'effectue par la conversion d'une électrovalence en une covalence* », c'est-à-dire par l'union de deux ions opposés avec une décharge ou transfert d'électron, qui les ramène à l'état d'atomes neutres.

De même, je considère l'activité de tous les réactifs non encore ionisés, comme fonction de leur aptitude à le devenir, c'est-à-dire comme fonction de la possibilité de se résoudre en ions, même si ce phénomène n'est que momentané et ne se produit que sous l'influence directe d'un catalyseur.

Ainsi, pour quelques réactifs typiques, nous aurions :

$$Cl^2 \rightleftarrows \overset{+}{Cl} + \overset{-}{Cl}$$

$$HCN \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{CN}$$

$$CH^3I \rightleftarrows \overset{+}{C}H^3 + \overset{-}{I}$$

$$HONO^2 \rightleftarrows H\overset{-}{O} + \overset{+}{N}O^2$$

$$HO.SO^2.CH \rightleftarrows H\overset{-}{O} + \overset{+}{S}O^2.OH$$

$$NaHSO^3 \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{=}{SO^3} + \overset{+}{H}$$

De même, on doit attribuer la réactivité d'un hydrocarbure tel que le méthane ou le benzène, ou d'un hydrocarbure substitué, tel que l'alcool ou le phénol à l'aptitude avec laquelle ce composé donnera, par rupture, un ion hydrogène ou proton, peut être seulement encore de façon transitoire et sous la double influence du réactif et d'un catalyseur, par exemple :

$$CH^4 \rightleftarrows \overset{-}{C}H^3 + \overset{+}{H}$$

$$C^6H^6 \rightleftarrows \overset{-}{C}{}^6H^5 + \overset{+}{H}$$

$$C^2H^5OH \rightleftarrows C^2H^5\overset{-}{O} + \overset{+}{H}$$

$$C^6H^5OH \rightleftarrows C^6H^5\overset{-}{O} + \overset{+}{H}$$

Le fait, cependant, que ces composés sont dits réagissants, au lieu

de réactifs, montre qu'il leur est probablement impossible de prendre eux-mêmes une initiative de transformation chimique. Leur ionisation ne serait alors que celle qu'exige l'utilisation des ions déjà constitués du réactif.

c) *La réactivité, forme d'ionisation.* — Lorsqu'un lien se rompt, ce ne peut être, je l'ai montré, que de deux manières. J'incline vers celle où il y a rupture de la liaison et non du doublet, lequel passe alors intact de l'un à l'antre des atomes qui le possédaient d'abord en commun. Ceci conduit directement à considérer une liaison brisée comme une liaison ionisée, ce qui permet aussitôt l'assimilation de réactions de chimie organique aux réactions ioniques habituelles de la chimie minérale. La seule différence saillante est qu'en chimie inorganique l'ionisation est facile et rapide, tandis qu'en chimie organique, elle est difficile et lente. Par là, et par là seulement, se distinguent les techniques opératoires des chercheurs dans l'une et l'autre branche de la chimie.

Réactivité des doubles liaisons.

a) *Doubles liaisons mixtes.* — Dans le précédent paragraphe sur la réactivité des liaisons simples, je ne prétends qu'avoir appliqué et élargi une notion déjà établie, en particulier par le travail de W. A. Noyes et G. N. Lewis en Amérique, savoir : 1° Que le chlore peut former à la fois des ions positifs et négatifs ; 2° Que ceux-ci peuvent prendre simultanément naissance par la dissociation dissymétrique ou ionisation d'une molécule de chlore. On a pu, à partir de là, édifier une théorie générale des réactions organiques, théorie qui correspond de très près à l'idée familière de la réactivité des ions inorganiques. Cependant, en ce qui concerne les doubles liaisons, il y a peut-être quelque nouveauté à dire (*Trans. chem. Soc.*, t. **123**, p. 822, 1923), que tandis qu'une liaison simple doit être soit une covalence, soit une électrovalence, une double liaison peut être :

1° Une double électrovalence comme dans $\overset{++}{Ca}\,\overset{--}{S}$;
2° Une double covalence comme dans $O = O$; ou
3° Une *double liaison mixte* comportant une covalence et une électrovalence.

Ces doubles liaisons mixtes peuvent se retrouver dans des formules existantes. Ainsi, l'oxyde de méthyléthylaniline optiquement actif de Meisenheimer (*D. ch. G.*, t. **41**, p. 3966, 1908), s'écrit ordinairement :

$$(C^6H^5)(C^2H^5)N(CH^3)=O$$

J'ai assigné à cet oxyde (*Trans. Faraday Soc.*, t. **18**, p. 297, 1923) une formule avec double liaison mixte :

$$(C^6H^5)(C^2H^5)\overset{+}{N}(CH^3)-\overset{-}{O}$$

Langmuir écrit :

```
       C
      ..  ..
  C : N : O :
      ..  ..
       C
```

où, pour simplifier, on ne représente qu'un seul atome de carbone de chaque radical. Une analyse des charges électriques de cette formule donne les résultats suivants :

	Azote	Oxygène
Electrons K	2	2
Electrons L :		
En communs ÷ 2	4	1
Non communs	0	6
Electrons au total	6	9
Charge nucléaire	7	8
Excès de charge	+1	—1

D'après cette analyse on voit clairement que l'azote est positivement chargé et l'oxygène négativement, précisément comme ils le sont dans la formule que j'ai proposée.

Cette formule est très analogue à la formule qu'on accepte généralement pour le chlorure d'ammonium $\overset{+}{N}H^4\overset{-}{Cl}$; elle n'en diffère que parce que les ions ne sont pas libres, mais unis par une liaison covalente, qui les empêche de se déplacer indépendamment, comme dans l'électrolyse.

On peut trouver des liaisons similaires dans les formules électroniques, que Langmuir attribue aux ions des acides silicique, phosphorique, sulfurique et perchlorique, qu'on peut écrire :

$$\begin{matrix}\overset{-}{O} & & \overset{-}{O}\\ & Si & \\ \overset{-}{O} & & \overset{-}{O}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\overset{-}{O} & & \overset{-}{O}\\ & \overset{+}{P} & \\ \overset{-}{O} & & O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}O & & O\\ & \overset{++}{S} & \\ \overset{-}{O} & & \overset{-}{O}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\overset{-}{O} & & \overset{-}{O}\\ & \overset{+++}{Cl} & \\ \overset{-}{O} & & \overset{-}{O}\end{matrix}$$

Ces composés sont tous saturés. Je passe ensuite à la question des doubles liaisons polaires dans les composés non saturés, et en particulier dans les composés organiques du type des oléfines.

b) *Développement de doubles liaisons polaires dans les composés organiques non saturés.* — Si l'on tente d'attribuer des formules symétriques aux ions des carbonates et des nitrates, il est nécessaire de supposer que l'atome central de carbone ou d'azote porte seulement un sextet d'électrons :

```
      ..                  ..
    : O :               : O :
      ..                  ..
  . . C . .           . . N . .
 : O :   : O :       : O :   : O :
  . . .   . . .       . . .   . . .
```

De cette manière seulement, il devient facile d'expliquer la symétrie de la calcite et des cristaux isomorphes de nitrate de sodium dans lesquels les trois atomes d'oxygène sont disposés, selon une symétrie ternaire, *dans le plan de l'atome central de carbone ou d'azote* (Voir Latimer et Rodebusch, 1920, t. **42**, p. 1429 et aussi *Trans. chem. Soc.*, t. **123**, p. 1866, 1923).

Dans les composés organiques on suppose habituellement que la double liaison doit toujours être une covalence, comme dans $CH_2 = CH_2$. Maintenant, au contraire, on peut considérer la possibilité d'une liaison mixte, comme dans la formule $\overset{+}{C}H_2 - \overset{-}{C}H_2$. Cette modification polaire ne se rapporte pas nécessairement à la condition normale de l'hydrocarbure; elle peut être seulement une forme activée résultant de l'ouverture d'un lien de la double liaison, par exemple, dans une molécule prête à subir la transformation chimique. Cependant, comme dans le cas d'une liaison simple, nue ouverture ou rupture partielle de la double liaison doit évidemment ou précéder ou accompagner toute transformation chimique, qui tend à remplacer la double liaison par une liaison simple. Ex. : la formation d'un composé d'addition. Il ne s'agit plus que de savoir si, dans l'ouverture de la double liaison, le lien brisé s'est rompu symétriquement ou non. Dans le premier cas, la rupture symétrique donnera naissance à deux atomes de carbone non saturés, mais neutres, comme dans l'équation conventionnelle :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \end{array}$$

Dans le dernier cas, la rupture dissymétrique donnera naissance à deux atomes chargés ou ions « liés », comme dans l'équation :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} CH^{2+} \\ | \\ CH^{2-} \end{array}$$

Du point de vue de la théorie électronique de la structure moléculaire, la première hypothèse conduit à deux septets d'électrons: l'autre en accorde un octet à l'atome de carbone négativement chargé et un sextet à l'atome de carbone positivement chargé. Puisqu'on a déjà postulé le sextet dans le cas de l'ion carbonate, son introduction à propos de la double liaison polaire ne soulève aucune nouvelle difficulté.

Comme dans le cas de la liaison simple, il y a de sérieuses raisons générales pour considérer la rupture dissymétrique comme la plus probable. D'ailleurs, on a obtenu récemment, en faveur de cette manière de voir, une nouvelle confirmation expérimentale dans mon laboratoire à Cambridge.

c) *Preuve expérimentale de la polarité des doubles liaisons activées.* — Lorsque, pour la première fois, me vint l'idée des doubles liaisons mixtes, je pensais que probablement la double liaison de

l'éthylène se rattachait à ce type, puisque (à l'inverse de l'oxyde de carbone et du benzène), elle ne semble pas exiger de catalyseur pour fixer un halogène. Cette hypothèse fut cependant mise en échec par le travail de Stewart et Edlund (*J. Amer. chem. Soc.*, t. **45**, p. 1014, 1923). Ce travail montre : 1° Que l'éthylène sec et le brome, à 0°, ne réagissent pas dans la phase gazeuse, sauf seulement au voisinage des parois du récipient; 2° Qu'on ne relève aucune indication de la réaction gazeuse préliminaire qu'on pourrait attendre, si quelques molécules d'éthylène et de brome se trouvaient déjà activées dans la phase gazeuse.

A la suite de cette expérience, il paraissait possible de décider si l'activation de l'éthylène est polaire ou non; et cela en comparant l'influence d'une substance non polaire, telle que la paraffine avec celle de substances polaires, telles que l'acide stéarique ou l'alcool cétylique. Si la catalyse ne dépendait que de quelque processus simple d'adsorption superficielle, la paraffine serait sans doute un catalyseur excellent : solvant presque idéal pour un autre hydrocarbure, elle retiendrait aussi avec la plus grande facilité les molécules du brome, avec lequel elle est susceptible de réagir lentement. D'autre part (bien que nous n'espérions nullement atteindre un résultat certain) si l'activation de l'éthylène et celle du brome étaient des processus polaires, il paraissait possible que la paraffine fût incapable de faire réagir les deux substances. M. R. G. W. Norrish a exécuté en juillet dernier des expériences à ce sujet (*Trans. chem. Soc.*, t. **123**, p. 3006, 1923). Au-dessus d'une surface d'acide stéarique, la réaction est à peu près deux fois plus rapide qu'au-dessus d'une surface de verre (en réalité une surface d'humidité condensée): mais cette vitesse tombe à la moitié de sa valeur au-dessus d'une surface d'alcool cétylique. Avec la paraffine, la constante de vitesse de la courbe se réduit au 1/30 de ce qu'elle est pour l'acide stéarique et au 1/17 de ce qu'elle est pour une pellicule d'humidité sur le verre. En outre, l'action au-dessus de la paraffine était toujours précédée d'une « période d'induction » d'une minute environ. Pendant ce temps, l'éthylène et le brome ne réagissent pas, bien que, durant une période analogue, au-dessus de l'acide stéarique, l'action ait déjà eu lieu aux 2/3. Ces expériences indiquent qu'aucune action n'est possible à la surface de la paraffine, jusqu'au moment où se produit quelque transformation secondaire. Et l'on a de bonnes raisons d'attribuer la réaction de la fin de la période d'induction aux gaz pénétrant jusqu'au verre par les fissures de la paraffine.

Ces expériences confirment le caractère polaire de l'activation d'une double liaison, qui se rapproche beaucoup de l'ionisation d'une liaison simple. Par suite, la réaction de l'éthylène et du brome pourrait se représenter par une formation et une réaction d'ions de la façon suivante :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} \text{ plus } \begin{matrix} Br \\ | \\ Br \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} CH^{2+} \\ | \\ CH^{2-} \end{matrix} \text{ plus } \begin{matrix} \overline{Br} \\ + \\ Br \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{matrix}$$

Etat inactif. Etat activé. Etat combiné.

La formule du benzène.

a) *Formes de repos et formes actives du benzène.* — On peut appliquer les mêmes principes au benzène, pour lequel on a proposé tant de formules diverses. A mon avis, il faut deux formules et deux seulement : l'une représentera « l'état de repos » de la molécule et l'autre « l'état activé » de la molécule, soit subissant une transformation chimique, soit prête à la subir. Pour l'état de repos de la molécule, je trouve entièrement satisfaisante la formule primitive de Kékulé où trois doubles liaisons alternent avec trois liaisons simples :

```
      H
      C
    //  \
  HC     CH
   |     ||
  HC     CH
    \\  /
      C
      H
```

En ce qui concerne la forme activée de la molécule, je considère que toute activation d'une des doubles liaisons s'étend immédiatement aux deux autres. La forme active de la molécule sera donc toujours du type :

```
      H
      C
    / + \
  HC-   -CH
   |     |
  HC+   +CH
    \ - /
      C
      H
```

où les polarités alternent régulièrement autour de l'anneau des carbones. Pour le benzène lui-même, il ne saurait y avoir qu'une seule forme de ce type, mais dans les substitués, il y a possibilité pour deux schémas de polarité comme dans les formules polaires du phénol sodé et du nitrobenzène :

```
      -  +                 -  ++ -
      O  Na                O - N - O
      |                        |
      C                        C
    / + \                    / + \
  HC-   -CH                HC-   -CH
   |     |                  |     |
  HC+   +CH                HC+   +CH
    \ - /                    \ - /
      C                        C
      H                        H
```

Phénol sodé. Nitrobenzène.

Le principe de Lapworth des « polarités induites alternées » et sa théorie des « atomes-clefs » semblent justifier cette vue que dans des composés tels que ceux-ci, les polarités de l'anneau suivent en général celles de la chaîne latérale. Toutefois il se peut qu'au cours d'une transformation chimique (comme dans le cas des dérivés dissymétriques de l'éthylène) une molécule inactive manifeste des polarités opposées dans diverses molécules, provoquant simultanément une « réaction principale » et une « réaction accessoire ». J'insisterais cependant volontiers sur le fait que dans un composé aromatique, le cours du processus de substitution ne dépend pas directement de la polarité de l'anneau, puisque la substitution dans l'anneau paraît invariablement précédée, soit d'une substitution dans une chaîne latérale, soit d'une addition préliminaire du réactif au composé aromatique.

La formule de Kékulé, que j'ai choisie pour représenter l'état de repos du benzène, conduit, on le sait, à des formules différentes pour les dérivés 1 : 2 et 1 : 6, où les atomes de carbone peuvent être unis, soit par une simple liaison, soit par une double liaison. Mais on n'est pas parvenu à préparer les isomères correspondants. Ceci ne me paraît pas constituer une difficulté, puisque je donne aux deux isomères hypothétiques la même forme active. Les dérivés 1 : 2 et 1 : 6 seront alors identiques, soit au moment de prendre naissance, soit lorsqu'ils subissent une réaction chimique. A l'égard des propriétés physiques, il est probable que la cristallisation amènera toujours une conversion complète en la plus stable des deux formes inactives, de sorte que les méthodes normales n'aboutiraient jamais qu'à la séparation d'un isomère unique à l'état de repos.

b) *Autres formules.* — Expliquons à présent comment les deux formules proposées ci-dessus satisfont à toutes les exigences qui, frappant successivement les esprits des chimistes, les avaient conduits à proposer tant de formules diverses pour cet hydrocarbure.

I) Dewar cherchait à expliquer la production de para-réactions en écrivant la formule du benzène :

```
        H
        C
      / | \
   HC   |   CH
   ||   |   ||
   HC   |   CH
      \ | /
        C
        H
```

Dans cette formule, l'enchaînement para est sujet à objection. La longueur d'une liaison entre carbone et carbone est rigoureusement fixée à 1,5 Å et les chimistes n'ont pas le droit de la doubler. Cette liaison para est aussi tout à fait inutile, puisque, d'après Thiele, des composés conjugués peuvent fournir des dérivés 1 : 4 aussi bien que des dérivés 1 : 2. La formule que j'ai proposée ci-dessus, pour la molécule activée, indique nettement la possibilité de para

réaction par les signes + — dans les positions 1 : 4 et cela de manière beaucoup plus plausible que la liaison allongée de Dewar.

II) Dans la formule diagonale de Klaus, on voit des liaisons para enchaînant les atomes de carbone 1 : 4, 2 : 5 et 3 : 6, au lieu d'unir seulement les atomes 1 : 4, comme dans la formule de Dewar. Ici, à nouveau, la formule polaire du benzène porte les signes + — dans chacune de ces positions, et les liaisons longues ou diagonale semblent tout à fait inutiles.

III) La formule centrique d'Armstrong et de von Baeyer comprend 6 liaisons de longueur normale, convergeant en son centre. Je ne sais ce que signifient ces liaisons relativement aux électrons; mais elles représentent une tentative pour rendre la formule symétrique et pour effacer ainsi la différence entre les dérivés 1 : 2 et 1 : 6, qui existe dans la formule de Kékulé. Avec la formule polaire du benzène, cette différence disparaît également; elle a, en outre, l'avantage de tracer une distinction, d'une part, entre les positions *ortho* et *para* où les atomes portent des charges opposées et, d'autre part, la position *méta*, où leurs charges sont de même signe. On trouve là aussi une explication du principal caractère qui différencie la chimie des corps aromatiques de celle des hydrocarbures saturés : les propriétés alternées des atomes consécutifs.

Conclusion.

En résumé, j'apporte cette notion, qu'on trouve en chimie deux sortes d'union, et deux seulement. De ces deux types, l'union polaire n'est pas une liaison véritable, elle n'est qu'une attraction électrostatique entre des ions de charges opposées. Les atomes unis de cette manière sont toujours actifs. L'autre type d'union, l'union non polaire, forme une liaison véritable entre les atomes; et tant que dure cette liaison, les atomes ne peuvent pas se séparer pour subir une réaction chimique. Ils doivent donc rester inactifs jusqu'à ce que le lien entre eux soit changé du type non polaire en type polaire. Afin donc d'expliquer la réactivité en chimie organique aussi bien qu'en chimie minérale, je considère que « *la réaction chimique a lieu entre ions* », que ceux-ci soient libres ou liés.

Il y a maintenant trente ans que mon maître, le Professeur Armstrong, a dit : « *l'action chimique est l'inverse de l'électrolyse* ». La conception que je viens de vous expliquer n'est que l'aboutissement logique de son idée. Je vous présente cette conception avec l'assurance qu'elle vous aidera réellement à comprendre la réactivité chimique.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCES-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MAI 1924.

Présidence de M. G. BERTRAND, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. le professeur C. THEYE, Faculté des Sciences de l'Université de la Havane, Calle 19, n° 283, à Cuba.

Mme Clara ROLL, professeur agrégé de l'Institut des mines à Ekaterinoslav (Russie).

M. Jean TÉLÉTOFF, professeur de Chimie à l'Institut d'agriculture et de sylviculture, 33, rue Vétérinaire, à Kharkoff.

M. Paul KAZAKEWITCH, assistant de chimie à l'Institut d'agriculture et de sylviculture, 25/2, rue Zmiewskaja, à Kharkoff.

M. G. DE BELZUNCE, ingénieur-chimiste, 33, rue Wulfran-Puget, à Marseille.

M. George-Peters FORRESTER, pharmacien (F. C. S.), membre de la rédaction de *The Chemist and Druggist*, 42, Cannon Street, à Londres E. C. 4.

Mlle Eglantine PEYTRAL, préparateur de Chimie générale à la Faculté des Sciences, 100, rue Michelet, à Alger.

M. Roger COQUOIN, pharmacien, préparateur à la Faculté de médecine, 60, rue de Seine, à Paris.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. CONVERT, 27, avenue de l'Hôtel-de-Ville, à Choisy-le-Roi (Seine);

M. BOUFFLETTE, 13, rue Damesme, à Paris (13e);

M. Gilbert POUCHON, 175, avenue Victor-Hugo, à Clamart (Seine);

ingénieurs-chimistes aux Etablissements Poulenc frères, présentés par MM. VALEUR et FOURNEAU.

Minéralisation complète, directe et localisée ou culture physiologique.

M. Nicolas-Alberto BARBIERI expose ses recherches et ses idées sur ce sujet.

Action des acides benzoïque et trichloracétique sur le pinène α et le pinène β.

M. Delépine repris les expériences de Bouchardat et Lafont, relatives à l'action de l'acide benzoïque sur les térébenthènes. Il a exécuté d'abord des expériences sur l'essence de pin d'Alep (*d*-pinène-α); il a retrouvé les alcools indiqués par Bouchardat et Lafont: bornéol (avec de l'iso) et fenchol. Dans l'essence récupérée, M. Delépine a trouvé du limonène très actif et vraisemblablement du camphène.

L'acide trichloracétique employé dans les conditions indiquées par M. Reychler a fourni, à côté du bornéol signalé par ce savant, du fenchol et des carbures modifiés un peu moins actifs qu'avec l'acide benzoïque.

Ces expériences répétées sur du nopinène ont conduit à des résultats qualitativement identiques, à des nuances près qu'on trouvera dans le *Bulletin*.

Enfin, M. Delépine a repris une expérience de MM. Barbier et Grignard, de laquelle il résultait que, dans le chlorhydrate liquide de pinène, il y avait un chlorure de l'alcool fenchylique transformable en fenchol. Il a réussi également cette expérience, de sorte qu'on peut conclure qu'à côté de dérivés bornyliques, les pinènes engendrent des dérivés fenchyliques, lorsqu'ils fixent les acides organiques ou minéraux (Bouchardat et Lafont ont obtenu la même qualité de dérivés par l'acide sulfurique).

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUIN 1924.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Convert, 27, avenue de l'Hôtel-de-Ville, à Choisy-le-Roi (Seine).

M. Bouffélette, 43, rue Damesme, à Paris (13e).

M. Gilbert Pouchon, 175, avenue Victor-Hugo, à Clamart (Seine).

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Eugène Galbrun, Dr en pharmacie, 10, rue du Petit-Musc, à Paris, présenté par MM. Ch. Moureu et R. Marquis.

M. Henri Bertonnier, licencié ès sciences, Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon, présenté par MM. V. Grignard et R. Locquin.

M. Jules Freyre, chimiste à la C.N.M.C., Institut chimique, 1, rue Grandville, à Nancy, présenté par MM. Guntz et Courtot.

M. Jean Vallée, villa Houdart, 3, quai de la Marne, à Alfort, présenté par MM. Fourneau et Tréfouel.

M. Sylvestre A. Petresco, licencié en pharmacie de la Faculté de Bucarest, 4, rue Unipea, à Craïova (Roumanie), présenté par MM. Panaïtopol et J. Barlot.

M. Alexandre Pozniak, licencié ès sciences de l'Université de Pétrograd, 12, rue du Lunain, à Paris (XIVe), présenté par MM. Tcherniak et Vischniac.

M. M. Silberg, ingénieur-chimiste chez Sauvage, 3, rue Gaillard, Paris (IXe), présenté par MM. Tcherniak et Vischniac.

L'Association des ingénieurs et élèves de l'Institut de chimie de Toulouse, 17, rue Sainte-Catherine, à Toulouse, présenté par MM. P. Sabatier et J. Campardou.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La teinture et l'impression expliquées par la Chimie, de A. Letellier (J. Hermann, éditeur).

Tableaux d'analyse qualitative des sels par voie humide, 6e édition (G. Doin, éditeur).

Influence du bore sur quelques microbes du sol, thèse de doctorat de M. Julin Voicu.

Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie, n°s 1 et 2.

Les combustibles liquides et le problème du carburant national, de M. Aubert, préface de P. Sabatier (Gauthier-Villars et Cie, éditeurs).

Deux plis cachetés ont été déposés par MM. Bourcet et Chevalier, aux dates du 4 juin et du 11 juin 1924.

M. le Président annonce que la table décennale des auteurs (1907-1916) vient de paraître; la table des matières paraîtra vers la fin de l'année.

Sur l'isomérie stérique des α-glycols trisubstitués. Obtention des deux isomères stériques en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux substituants.

M. Tiffeneau communique le travail suivant effectué en collaboration avec Mlle Lévy.

On sait que les glycols bisecondaires R-CHOH-CHOH-R′ peuvent exister sous deux formes stéréoisomères α et β. Lorsque R est différent de R′ ces deux formes sont l'une et l'autre dédoublables en isomères optiques; lorsque R égale R′ une seule est dédoublable; l'autre est un racémique par nature.

Ces stéréoisomères s'obtiennent le plus souvent à l'état de mélanges dans lesquels la proportion des composés varie suivant le réactif hydratant ou hydrogénant employé.

M. Tiffeneau et Mlle Lévy ont observé que les glycols secondaires tertiaires, aussi bien en série acyclique qu'en série cyclique, fournissent également deux stéréoisomères, mais avec cette parti-

cularité remarquable que l'on obtient à volonté l'un ou l'autre isomère en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux, conformément aux deux réactions générales ci-dessous dans lesquelles on a fait R'>R, et appelé arbitrairement dérivés α ceux formés en introduisant d'abord R puis R' et dérivés β les autres.

$$\underset{\text{Alcool cétonique}}{R''\text{-CHOH-CO-R}} \xrightarrow{BrMgR'} \underset{\text{Isomère } \alpha}{R''\text{-CHOH-C(OH)RR'}}$$

$$\underset{\text{Alcool cétonique}}{R''\text{-CHOH-CO-R'}} \xrightarrow{BrMgR} \underset{\text{Isomère } \beta}{R''\text{-CHOH-C(OH)R'R}}$$

Chaque paire d'isomères conduit au même produit de déshydratation par l'acide sulfurique. Cette formation d'isomères est évidemment liée à la présence d'un carbone asymétrique dans l'alcool cétonique initial.

Il s'agit, dans ces faits, d'une véritable synthèse asymétrique, analogue à celles réalisées par Mc Kenzie en faisant agir soit $BrMgC^6H^5$ sur le pyruvate de *l*-menthyle (obtention de l'acide *l*-phényl-méthylglycolique) soit $IMgCH^3$ sur le benzoylformiate de *l*-menthyle (obtention de l'acide *d*).

Au point de vue théorique, ou peut dès à présent conclure que dans les alcools cétoniques du type R-CHOH-CO-R' l'addition des organomagnésiens sur l'oxygène cétonique se fait dissymétriquement et dans un sens différent pour chacun des deux isomères optiques contenus dans le racémique initial, si bien que le produit obtenu est également un racémique :

$$C^6H^5\text{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}\text{——}\underset{O}{C}\text{—}C^6H^5 \xrightarrow{C^2H^5MgBr} C^6H^5\text{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}\text{——}\underset{C^2H^5}{\overset{OH}{C}}\text{-}C^6H^5$$

d ou *l* Benzoïne — *d* ou *l* Éthylhydrobenzoïne (β)

$$C^6H^5\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{——}\underset{O}{C}\text{—}C^6H^5 \xrightarrow{C^2H^5MgBr} C^6H^5\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{——}\underset{OH}{\overset{C^2H^5}{C}}\text{-}C^6H^5$$

l ou *d* Benzoïne — *l* ou *d* Éthylhydrobenzoïne (β)

On voit que les deux produits formés simultanément sont des isomères optiques et on conçoit qu'on isole dans ces conditions la *r* éthylhydrobenzoïne β.

L'étude des glycols du type RR'C(OH)-C(OH)RR', dont l'un des isomères est dédoublable alors que l'autre ne l'est pas, permettra de fixer quel est l'ordre d'introduction des radicaux qui conduit à l'un ou à l'autre isomère. D'autre part il y aura lieu de vérifier si

les amides RR'CH–CO–NH^2 ou encore les aminoamides RR'C(NH^2)–CO–NH^2 conduiront de même à deux séries de stéréoisomères. Ces travaux sont actuellement en cours.

Sur les borates alcalins.

M. V. Auger a étudié les borates de sodium et de potassium au point de vue point de départ de l'alcalimétrie. Le borax à 10 aq. présente l'inconvénient de s'effleurir assez facilement, et sa solubilité à froid est très faible. Le borax octaédrique, stable jusqu'à 80° est malheureusement instable à l'humidité et se transforme partiellement en borax prismatique. Le métaborate de sodium $BO^2Na.4H^2O$, très bien cristallisé et très solnble, s'altère à l'air en absorbant CO^2. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le borate de potassium $B^4O^7K^2.4H^2O$ qui cristallise entre 0° et 80° avec la même proportion d'eau, et qui ne s'altère ni au dessiccateur, ni sous une cloche renfermant de l'eau; en outre sa solubilité est telle qu'il peut fournir des solutions normales.

Décaborates tétra-alcalins. — Dans le cours de ce travail, on a obtenu un type nouveau de borates alcalins, qui ne se forme que dans des solutions maintenues au-dessus de 100°. Le sel de potassium $B^{10}O^{17}K^4.5H^2O$ cristallise en prismes microscopiques aplatis insolubles dans l'eau et décomposés très lentement par l'eau chaude. Sa formule la plus probable serait $B^5O^9K^2H.2H^2O$ car les 4/5 de l'eau partent à 200°, tandis que le dernier 1/5 ne s'échappe qu'au-dessus de 360°. Le sel de sodium est semblable au précédent, mais l'eau le décompose bien plus rapidement, et il a été impossible de l'obtenir à l'état de pureté. On a constaté que les borax de K et de Na, $B^4O^7M^2$, chauffés en tube scellé en présence d'une petite quantité d'eau fournissent aux environs de 110-120° des cristaux de ces sels complexes, tandis que l'eau-mère contient du métaborate BO^2Me, formé d'après : $3B^2O^4MH = B^5O^9MH + Bo^2M + H^2O$.

Sur les oxyiodomercurates alcalins.

En faisant réagir I^2Hg sur KOH ou sur $Ba(OH)^2$, M. Auger a obtenu des composés blancs, bien définis, contenant à la fois $HgO.HgI^2$ et de l'alcali dans les proportions de 2HgO, I^2Hg,M^2O.

L'orobanchine, glucoside nouveau,
retiré des tubercules frais de l'orobanche rapum, *Thuill.*

M. Bridel en son nom et en celui de M. C. Charaux expose ce qui suit :

L'orobanchine a été obtenue à l'état pur et cristallisé. Elle est lévogyre; elle n'est hydrolysée ni par l'émulsine des amandes ni par le ferment du *Rhamnus utilis* et l'on ne connaît aucun ferment capable de l'hydrolyser.

L'acide sulfurique à 3 0/0 l'hydrolyse et le glucose et le rham-

nose ont été obtenus à l'état cristallisé. Ils existent, dans l'orobanchine, en proportions équimoléculaires.

L'hydrolyse alcaline a fourni de l'acide caféique qui a été préparé à l'état cristallisé.

L'étude de l'orobanchine n'est pas encore assez avancée pour qu'on puisse dire que l'acide caféique, le glucose et le rhamnose sont les seuls produits que ce glucoside donne à l'hydrolyse. En effet, on a obtenu 46,31 0/0 du mélange des sucres réducteurs et 24,35 0/0 d'acide caféique, soit en tout 70,66 0/0. Il reste à reconnaître le ou les produits d'hydrolyse qui représentent les 30 0/0 encore indéterminés.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 8 MAI 1924.

Présidence de M. POLONOVSKI, *président.*

M. le Président fait part de la mort du professeur E. LAMBLING, qui frappe douloureusement la section de Lille dont il fut longtemps président, et dont il était un des membres les plus anciens et les plus écoutés. Il retrace rapidement la biographie de notre collègue, rappelle ses nombreux travaux de Chimie organique et de biologie, et surtout son enseignement si lumineux, mis à la portée de tous dans son *Précis de Biochimie* où s'allie, si harmonieusement, la clarté du génie français à une incomparable érudition.

Il adresse à la famille les condoléances de la Section de la Société chimique de Lille.

Synthèses dans la série terpénique, par M. PARISELLE.

Par action de l'acétone sur le dérivé magnésien du parabromotoluène, l'auteur a pu obtenir selon les conditions, soit l'alcool tertiaire (diméthyl-paratolylcarbinol), soit le carbure éthylénique provenant de sa déshydratation.

Le carbure éthylénique, traité par le gaz chlorhydrique, ne donne pas un produit d'addition, mais un produit solide colloïdal non chloré, polymère du carbure.

En cherchant à déshydrater l'alcool tertiaire par le chlorure de zinc, on n'obtient pas le carbure, mais un produit de condensation cristallisé.

Ce même alcool, traité par l'isocyanate de phényle, donne un produit cristallisé qui n'est pas une uréthane.

Enfin, soumis à l'hydrogénation, il conduit à l'hydrure du terpinéol.

Etude du pouvoir rotatoire et de la dispersion des produits d'addition du camphène, par M. PARISELLE.

Après avoir rappelé les avantages de la méthode qu'il a préconisée pour la préparation du camphène, l'auteur donne les conclusions d'un travail relatif à la fixation, sur les camphènes droit, gauche et racémique, de divers corps : hydrogène, brome, hydracides halogénés, acide formique.

1° Tous ces produits d'addition ont un pouvoir rotatoire de signe contraire à celui du camphène qui leur a donné naissance.

2° Leur dispersion rotatoire est sensiblement la même (elle varie de 1,97 à 2 entre les raies 436 et 589) et est notablement inférieure à celle du camphène (2,27).

On peut donc affirmer que la fixation sur le camphène d'un corps quelconque donne lieu à une transposition moléculaire.

L'auteur s'est proposé de vérifier si la rotation changeait également de sens lorsqu'on repassait du chlorhydrate de camphène (chlorure d'isobornyle) au camphène. En traitant du chlorhydrate de camphène droit par du crésylate de potassium, il a obtenu du camphène racémique.

3° Les éthers sels du bornéol α ne sont pas identiques aux éthers obtenus par fixation d'une molécule d'acide sur le camphène : leur dispersion rotatoire est légèrement supérieure, mais tandis que les formiate et acétate de bornyle ont un pouvoir rotatoire de même signe que le bornéol qui a servi à les préparer, le chlorure obtenu par action du trichlorure de phosphore agit en sens inverse sur la lumière polarisée.

Causerie de M. MORVILLEZ, sur *les anthocyanes, leur composition, leur genèse, leur rôle dans la plante.*

Après avoir rappelé les diverses hypothèses émises sur leur origine, soit à partir des tannins, soit des dérivés pyroniques et les travaux qui tendent à en faire, soit des produits d'oxydation, soit de produits de réduction, M. Morvillez a résumé les travaux de Willstätter et de ses élèves sur la constitution des anthocyanes naturelles.

Il a étudié ensuite les conditions dans lesquelles la plante produit de l'anthocyane et les hypothèses qui ont été proposées pour expliquer sa formation. En rapprochant la formule proposée récemment par Euler pour la catéchine, M. Morvillez rapproche les théories opposées et propose une explication des faits en apparence contradictoires sur lesquels elles s'appuient : les anthocyanes pourraient provenir à la fois de l'oxydation de matières tannoïdes de formule analogue à la catéchine et de la réduction de corps flavoniques.

Il aborde ensuite l'étude du rôle physiologique de l'anthocyane dans la plante et montre que l'hypothèse de Palladine sur les pigments respiratoires pourrait être reprise et adaptée aux récentes découvertes.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 MAI 1924.

Présidence de M. SISLEY, *président.*

MM. V. GRIGNARD et R. L. JENKINS ont obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'aluminium deux nouveaux composés organo-aluminiques mixtes :

$$[(C^2H^5)^2AlI]^2 \quad \text{et} \quad [C^2H^5AlI^2]^2$$

Antérieurement Cahours, en faisant agir Al sur C^2H^5I, avait préparé un liquide mobile, doué d'une grande activité chimique répondant à la formule $(C^2H^5)^3Al^2I^3$ qu'il considérait comme un composé d'addition $(C^2H^5)^3Al,AlI^3$.

Il y a lieu de remarquer que la même formule peut être, donnée par un mélange équimoléculaire de $(C^2H^5)^2AlI$ et $C^2H^5AlI^2$, c'est ce qui a été montré par les auteurs.

A la pression ordinaire et dans une atmosphère d'un gaz inerte, l'iodure d'éthyle sec et récemment distillé mis en contact avec de la poudre d'aluminium ne tarde pas, par chauffage au-dessus de 72°, à donner lieu à une réaction qui se continue d'elle-même et va jusqu'au bout rapidement et sans difficulté si on prend soin de refroidir de temps à autre. On obtient un liquide mobile qui se décompose par distillation à la pression ordinaire, mais si on effectue la distillation sous pression très réduite et sans rentrée d'air on peut obtenir la séparation des deux dérivés organo-aluminiques.

Le diéthyliodure d'Al est un liquide mobile clair, P. E. 118-120° sous 4 à 5 mm. qui s'enflamme immédiatement à l'air et brûle avec une flamme rougeâtre en dégageant des vapeurs d'iode et des fumées brunâtres. Il est très soluble dans le benzène et $CHCl^3$, il se dissout dans l'éther anhydre avec dégagement de chaleur. Avec l'eau il donne une réaction explosive.

L'éthyldiiodure d'Al est un solide blanc, jaunissant à la lumière ou en présence d'une trace d'air, P. E. 158°-160° sous 4 à 5 mm., P. F. 35-37° en tube scellé rempli d'azote, facilement soluble dans C^6H^6. Il s'enflamme presque immédiatement à l'air, brûle avec une flamme rougeâtre et en dégageant des vapeurs d'iode. Avec l'eau il réagit violemment.

Dans des conditions convenables ces deux composés dégagent, en présence de l'eau, leurs groupements éthyliques sous forme d'éthane.

Les déterminations des poids moléculaires ont montré que ces

composés n'existent pas sous la forme monomoléculaire, mais à l'état de molécules doublées. Leurs formules doivent être écrites :

$$[(C^2H^5)^2{=}AlI]^2 \quad \text{et} \quad [C^2H^5AlI^2]^2$$

CO^2 ne semble pas avoir d'action sur ces composés. L'acétone n'a donné que de l'oxyde de mésityle, C^6H^5-CHO des produits de condensation à point d'ébullition élevé. $HgCl^2$ est réduit à l'état de mercure métallique.

Dans l'éther anhydre ces deux composés se dissolvent en donnant des éthérates. Par évaporation de l'éther on peut obtenir un liquide contenant une molécule d'éther, laquelle par évaporation prolongée tend à s'éliminer.

Ces éthérates sont stables en présence d'air sec mais réagissent vivement avec l'eau en donnant un dégagement gazeux.

Sur la durée du fixage des papiers par développement.

MM. Lumière et Seyewetz ont étudié la possibilité de déterminer le temps nécessaire au fixage des papiers photographiques par développement, ce qui n'avait pu être réalisé jusqu'ici qu'avec les plaques, eu se basant sur la disparition de leur opacité.

Les auteurs ont utilisé, dans ce but, la formation du sulfure d'argent colloïdal par action du sulfure de sodium sur le papier. Cette réaction permet de déceler des traces de sel baloïde.

Ils ont déterminé le temps nécessaire au fixage en versant rapidement 100 cc. de solution d'hyposulfite de soude à 20 0/0 sur une feuille de papier 13 × 18 en six bandes égales et en laissant respectivement dans le bain de fixage les six bandes pendant des temps croissants en essayant sur les bandes lavées la réaction des sulfures toutes les 15 secondes. Si la bande ne se colore en aucun point, on la considère comme fixée. Ce résultat est confirmé par exposition de la bande à la lumière.

Les auteurs ont déterminé l'influence des facteurs suivants sur la durée du fixage :

Concentration de la solution d'hyposulfite de soude, température du bain de fixage, addition de bisulfite de soude et d'alun de chrome au bain fixateur, nature de l'émulsiou, emploi d'hyposulfite d'ammonium à la place de l'hyposulfite de soude.

Ces essais permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° La durée minimum à adopter pour le fixage d'une feuille 13 × 18 d'un papier au bromure en le traitant par 100 cc. d'une solution d'hyposulfite de soude à 20 0/0 à la température de 18 à 20° est de 15 à 20 secondes dans le cas le plus général;

2° L'addition au bain de fixage des quantités habituelles de bisulfite de soude seul ou mélangé avec l'alun de chrome double le temps nécessaire au fixage avec l'hyposulfite de soude seul;

3° Lorsqu'on fixe une série d'épreuves dans le même bain, la durée du fixage augmente peu depuis la première jusqu'à la vingtième feuille (celle-ci correspondant à la limite d'emploi du bain de fixage);

4° La diminution de la concentration du bain depuis 20 0/0 jusqu'à 7 0/0 a peu d'influence sur la durée du fixage. Par contre, celle-ci croît notablement avec l'augmentation de la teneur en hyposulfite de 20 à 40 0/0 ;

5° La durée du fixage est inversement proportionnelle à la température. A 30°, elle est quatre fois plus courte qu'à 10° ;

6° L'addition de chlorure d'ammonium à la solution d'hyposulfite de soude n'accélère pas le fixage comme dans le cas des plaques, quelle que soit la concentration du fixateur ou les proportions relatives des deux produits.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 95. — L'argent fulminant; par M. L. J. OLMER.

(11.4.1924.)

Lorsqu'on dissout de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque, il arrive fréquemment que la solution laisse déposer, au bout d'un temps plus ou moins long, une poudre qui détone au moindre contact. C'est l'*argent fulminant* de Berthollet. Les modes de formation étant mal précisés dans les dictionnaires, j'ai repris la question, en m'aidant des résultats que j'ai obtenus dans la décomposition du fluorure d'argent-ammonium (1), dans la solubilité de l'oxyde d'argent dans l'ammoniaque (2), et dans l'étude systématique des vitesses de décomposition des solutions en présence d'un grand excès d'ammoniaque (3).

Les teneurs des solutions ayant une grande importance, j'ai étudié systématiquement deux cas : celui des solutions très étendues et celui des solutions à plus de 1 atome d'argent au litre. Il est alors facile de comprendre ce qui se passe dans les cas intermédiaires, qui sont les cas usuels.

I. — *Dissolutions très étendues.*

J'appelle ainsi une dissolution où l'hydrate d'argent-ammonium Ag, $2NH^3$, OH est complètement ionisé. La teneur en argent, pour cette ionisation complète, dépend de la température (elle diminue rapidement quand la température s'élève), et de la proportion d'ammoniaque (elle diminue pour un excès d'ammoniaque qui

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 154.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 333.
(3) *Journ. Chim. Phys.*, n° 2, 1924, t. 21.

introduit des ions OH) (1). A la température ordinaire, et avec la quantité d'ammoniaque juste suffisante pour la dissolution, ces solutions très étendues contiennent environ $0^{at},35$ d'argent au litre :

1° *Stabilité en vase clos.* — Une telle solution, gardée en tubes scellés très propres, à l'abri de la lumière reste inaltérée : j'en ai qui sont restées intactes depuis plus de 2 ans.

Si le tube n'est pas très propre, il peut y avoir réduction. La lumière donne, très lentement, un léger dépôt noir de sous-oxyde d'argent. L'argent divisé qui catalyse fortement la décomposition des solutions plus concentrées, n'a aucune action;

2° *Evaporation en présence d'acide sulfurique, soit dans le vide, soit à la pression atmosphérique.* — On obtient alors un mélange plus ou moins détonant, suivant les proportions d'ammoniaque, et ce mélange est formé d'oxyde d'argent et d'amidure $AgNH^2$, c'est ce que montrent les expériences suivantes :

A) *Solution contenant $0^{at},34$ d'argent et $10^{mol},4$ d'ammoniac au litre*, évaporée à sec à la pression atmosphérique dans le dessiccateur sulfurique.

On obtient un produit brun noir, qui fond avant le rouge, se boursouffle et se décompose sans explosion en donnant de l'argent, de l'oxygène, de l'azote et de l'eau. Ce produit, bien lavé, a été analysé en le chauffant dans le vide et en recueillant les gaz. Sa composition est la suivante :

Ag	91,69
O....................	5,39
N	2,21
CO^2	0,71 par différence

Si l'on soustrait le poids d'argent correspondant au poids d'oxygène dans l'oxyde d'argent, il reste 18,93 d'argent et 2,21 d'azote, dont le rapport est 8,56; dans l'amidure le rapport $\frac{Ag}{N}$ est 7,71, dans l'imidure 15,42, dans le nitrure 23,13. L'azote est donc à l'état d'*amidure* (la différence vient de l'oxygène qui a servi à brûler l'hydrogène).

Le mélange a alors la composition suivante :

Ag^2O..............................	78,15
$AgNH^2$............................	21,14

C'est l'excès d'oxyde qui empêche l'amidure de détoner quand on le chauffe; il y a réaction et formation d'eau :

$$Ag^2O + AgNH^2 = 3\,Ag + H^2O + N$$

B) *Solution analogue, moins riche en ammoniaque*, évaporée dans le dessiccateur sulfurique dans le vide.

La solution produit, après quelques heures, de petits crépitements qui projettent des gouttelettes en tous sens ; l'amidure au fur et à

(1) *Journ. Chim. Phys.*, n° 2, 1924, t. 21.

mesure de sa formation se décompose, même en solution. Jamais le nitrure ne s'est montré aussi explosif.

C) *Solution contenant* $0^{at},37$ *d'argent et* $6^{mol},42$ *d'ammoniac*, évaporée dans une cloche à acide sulfurique, à la pression ordinaire, à température constante 14°, dans la cave. On opérait sur 750 cc. L'acide était changé tous les mois.

On faisait de temps en temps un prélèvement du liquide et du précipité ; la solution était analysée sous forme de chlorure d'argent et de chloroplatinate d'ammonium. Le précipité, lavé, essoré et séché à froid était analysé de 2 façons différentes.

a) Une partie était pesée sur creuset d'alundum taré et mis dans un récipient en pyrex relié à la trompe à mercure. On faisait le vide, on chauffait avec précautions et on mesurait les volumes de CO^2, d'O et d'N dégagés. Une nouvelle pesée du creuset donnait le 0/0 d'argent.

b) Une autre partie était pesée dans une nacelle de verre et chauffée dans un courant lent d'oxygène ; les gaz passaient dans la ponce sulfurique. On avait ainsi de nouveau le 0/0 d'Ag et le 0/0 d'hydrogène.

Trois analyses ont pu être conduites jusqu'au bout ; le rapport $\frac{N}{H}$ est 7,58—6,66—5,87 ; dans l'amidure il est 7, dans l'imidure 14 ; je puis donc admettre qu'il ne se forme que de l'amidure.

Alors, on peut avoir l'analyse immédiate. Le poids d'hydrogène donne le poids d'amidure ; ce qui reste d'argent donne le poids d'oxyde. Les analyses immédiates de la solution et du précipité sont données dans le tableau I, et la comparaison de l'analyse et du calcul dans le tableau II. L'accord me semble satisfaisant, si on tient compte de la difficulté de ces analyses (V. tabl. I et II, p. 650). On voit que, malgré les précautions prises pour éviter la carbonatation, il se forme de plus en plus de carbonate d'argent-ammonium, dont j'ai montré la facilité de formation (1).

On voit aussi que le rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ diminue en même temps que le précipité donne de moins en moins d'amidure.

J'ai cherché à enrichir en amidure le dernier dépôt, en le traitant sur creuset d'alundum, par de l'acide sulfurique étendu, espérant que la vitesse de dissolution de l'oxyde serait nettement supérieure à celle de la réaction :

$$2AgNH^2 + 2SO^4H^2 = SO^4Ag^2 + SO^4(NH^4)^2$$

Elle l'est en effet, mais la proportion d'oxyde est trop grande, et le mélange qui titrait 3,97 0/0 d'amidure ne titrait seulement que 4,80 0/0 après avoir perdu la moitié de son poids ;

3° *Evaporation de l'eau et pas de l'ammoniac* (dessiccateur à chaux vive et à NH^4Cl). — On n'obtient d'abord pas de précipité, même si la solution est saturée en oxyde d'argent. Puis la teneur

(1) Dervin et Olmer, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1662.

Tableau I.
Analyse immédiate.

Temps en jours	Composition de la solution			Composition du précipité			Observations
	Ag. atomes au litre	NH^3 mol. au litre	$\frac{NH^3}{Ag}$	Ag^2O 0/0	$AgNH^2$ 0/0	CO^2 0/0	
30	0.360	1.015	2.81	87.81	12.03	0.16	(1)
55	0.297	0.783	2.64		explosion		(2)
119	0.121	0.293	2.43	95.39	4.43	0.18	(3)
184	0.098	0.202	2.06	95.71	3.97	0.32	(4)

Observations

(1) Commencement du dépôt, se formant d'abord à la surface; brillant, jaune par transparence. Ce corps fond à l'air, se boursoufle, mais dans le vide se décompose sans fusion.

(2) En enlevant le dépôt avec la cuiller de platine, petite explosion locale. La prise d'essai est décantée, et le liquide analysé. Le précipité séché sur du papier détone légèrement, de sorte que l'analyse n'a plus de raison d'être.

(3) L'amidure se forme surtout à la surface (perte plus rapide d'ammoniaque); l'oxyde se forme dans le liquide, sous forme de filaments bruns, très fins, ne présentant au microscope aucune trace de cristallisation. On a essayé, malgré tout, d'avoir un échantillon moyen pour l'analyse.

(4) Le dépôt est très faible. On cesse d'évaporer à la pression atmosphérique, et on met dans le vide de façon à chercher les composés oxygénés de l'azote.

Tableau II.
Comparaison du calcul et de l'analyse.

	Analyse n° 1		Analyse n° 3		Analyse n° 4	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
Ag 0/0........	92.25	92.43	92.67	92.55	92.57	92.64
H 0/0........	0.194	0.194	0.071	0.071	0.064	0.064
N 0/0........	1.358	1.471	0.500	0.473	0.448	0.375
O 0/0........	6.059	6.110	6.582	6.657	6.604	6.717
Total......	99.861	100.205	99.823	99.661	99.080	99.796
$\frac{N}{H}$............		7.58		6.66		5.87

en argent augmente, on arrive à des solutions où l'hydrate d'argent-ammonium n'est plus complètement ionisé; c'est le cas traité plus loin; le dépôt fulminant est très complexe;

4° *Evaporation de l'ammoniac et pas de l'eau.* — Le résultat m'a beaucoup surpris; je comptais retrouver l'oxyde d'argent; on obtient un dépôt très fulminant, très riche en amidure.

On peut évaporer l'ammoniac seul par barbotage lent d'un courant d'air, débarrassé de CO^2, et saturé d'humidité. On y arrive beaucoup mieux par séjour sous une cloche contenant une solution à 10 0/0 d'acide sulfurique qui absorbe l'ammoniac et dont la tension de vapeur d'eau est à peu près la même que celle de la dissolution.

Le précipité n'apparaît qu'après un temps suffisamment long qui dépend de la proportion d'ammoniaque. Le précipité qui apparaît après quelques jours est très fulminant; par le barbotage, il détone par l'agitation; par évaporation sous la cloche, il détone si on veut le décanter. Au moment où il apparaît, le rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ est 2,7.

Si l'on admet que c'est $AgNH^2$, sa formation est expliquée par l'équation :

$$Ag, 2NH^3, OH = AgNH^2 + NH^3 + H^2O$$

5° *Evaporation à l'air de ces solutions étendues, sans excès d'ammoniac.* — Les faits précédents permettent de comprendre les résultats contradictoires que l'on obtient par l'évaporation à l'air.

Si on laisse une telle solution à l'air à la température ordinaire, on n'obtient que de l'oxyde d'argent. C'est un fait connu depuis longtemps. C'est un fait que j'ai vérifié souvent dans l'étude de la solubilité de l'oxyde d'argent dans l'ammoniac (1). On peut l'expliquer de la façon suivante. On sait que les solutions étendues d'ammoniac ne suivent pas, à basse température, la loi de Henry (2); la présence de l'oxyde d'argent diminue encore la pression partielle de l'ammoniaque; il était donc probable que l'eau et l'ammoniaque s'évaporeraient de façon que la concentration de la solution reste constante. C'est ce que l'expérience vérifie. L'oxyde d'argent précipite et la concentration en ammoniaque reste constante.

Si l'on évapore à la température du B.-M., il se forme un dépôt très rapidement, et à la première bulle d'ébullition, qui remue le dépôt, tout détone. C'est que la solution qui est complètement ionisée à la température ordinaire, ne l'est plus à 100° (3), les molécules réagissent en donnant :

$$Ag, 2NH^3, OH = AgNH^2 + NH^3 + H^2O$$

l'amidure ne peut se dissoudre dans l'ammoniac, qui, à cette tem-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 336.
(2) GAUSS, *Zeit. anorg. Ch.*, 1900, t. **25**, p. 236. — ABEGG et RIESENFELD, *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. **40**, p. 84.
(3) *Journ. Chim. Phys.*, n° 2, 1924, t. **21**.

pérature suit la loi de Henry et s'évapore, et l'amidure précipite. Cet amidure est d'ailleurs excessivement sensible à l'agitation; et la première bulle le fait détoner.

Aussi s'explique le fait qu'une même solution, très étendue, peut être évaporée sans danger à la température ordinaire, alors qu'elle donne, au B.-M., une explosion.

II. — *Dissolution contenant plus de 1 atome d'argent au litre.*

L'étude de ces dissolutions devient plus difficile parce que l'apparition du précipité est plus rapide, qu'il est plus volumineux, et qu'il contient moins d'oxyde d'argent.

J'ai opéré, comme les auteurs le préconisent, dans de petites coupelles, où l'on ne fabrique que quelques décigrammes de produit; mais, pour diminuer les causes de danger, j'ai employé de petites coupelles doubles en verre mince, remplies de paraffine; l'explosion brise la pellicule de verre, mais les éclats restent adhérents au bloc de paraffine.

D'autre part, s'il y a excès d'ammoniaque, il se forme du nitrure d'argent dont la décomposition est catalysée par le verre. Pour éviter cette décomposition, j'ai aussi employé des capsules en paraffine polie. Pour éviter le choc de l'eau, au moment du lavage, j'ai employé des capsules en paraffine assez profondes dans lesquelles sont noyés 2 tubes de verre, l'un servant de trop plein, l'autre pouvant être relié à un récipient de hauteur variable, servant à l'arrivée de l'eau ou des réactifs :

1° *Solution en présence d'un excès d'oxyde d'argent.* — On obtient une telle solution, en prenant une solution d'ammoniaque à 4 molécules ou plus au litre, et en la laissant avec un excès d'oxyde d'argent.

En vase clos, une telle solution dépose, d'autant plus vite qu'elle est plus concentrée, un produit très fulminant. Il reste, en effet, dans cette solution des molécules d'Ag, $2NH^3$, OH non ionisées qui donnent la réaction :

$$Ag, 2NH^3, OH = AgNH^2 + NH^3 + H^2O$$

La majeure partie de l'amidure formé précipite; une petite partie se dissout dans l'ammoniaque qui se forme et donne, plus lentement, la réaction :

$$3AgNH^2 = Ag^3N + 2NH^3 \quad (1)$$

En même temps l'ammoniaque formée dissout de nouvelles quantités d'oxyde d'argent. Le dépôt contient donc, à la fois, amidure, nitrure et oxyde d'argent.

A l'air, ces mêmes réactions se produisent; mais, en plus, la solution d'hydrate d'argent-ammonium absorbe avec énergie l'anhydride carbonique de l'air. Enfin, si la coupelle est en verre, le

(1) *Journ. Chim. Phys.*, n° 2, 1924, t. 21.

nitrure peut se décomposer sous l'action de ce catalyseur; de sorte que le précipité contient oxyde d'argent, amidure, nitrure d'argent, carbonate d'argent-ammonium, argent métallique. C'est ce mélange qui est l'*argent fulminant*. On comprend que, suivant les conditions, cet argent fulminant ait des propriétés contradictoires. Nous avons pu, avec M. Dervin (1), en opérant par évaporation très lente à l'air, en renouvelant l'ammoniaque, avoir un argent fulminant contenant 94 0/0 de carbonate et 6 0/0 d'argent métallique, c'est-à-dire ne fulminant plus du tout.

On comprend alors les méthodes de préparation des dictionnaires :

« Humecter de l'oxyde d'argent par l'ammoniaque concentrée et laisser évaporer ». L'ammoniaque à 22° B. contient environ 10 molécules au litre; on fait donc une solution à 3 molécules d'argent, en présence d'un excès d'oxyde; c'est le cas que je viens d'étudier. Mais, dans les dictionnaires, les auteurs laissent entendre que c'est l'*évaporation* de la solution qui produit l'argent fulminant. Il n'en est rien. Je me suis assuré qu'on le préparait aussi bien, et aussi vite, en laissant le mélange dans un petit flacon bouché;

2° *Solution en présence d'un excès d'ammoniaque.* — Il se forme alors les réactions suivantes :

$$Ag, 2NH^3, OH = AgNH^2 + NH^3 + H^2O$$

L'excès d'ammoniac dissout l'amidure. Cet amidure, en solution, donne la réaction trimoléculaire (2) :

$$3\,AgNH^2 = Ag^3N + 2\,NH^3$$

et ce nitrure est soluble aussi dans l'ammoniaque.

Alors plusieurs cas peuvent se présenter :

a) Si la solution est enfermée dans un récipient de paraffine sans que puisse s'évaporer l'excès d'ammoniac, la solution reste limpide un temps assez long, qui dépend de la température et de la concentration, par suite de la solubilité de l'azoture dans l'ammoniaque. Puis, à un moment donné, le nitrure en excès précipite; une agitation du flacon assez faible le fait détoner en présence de la solution. Il est probable qu'à une température plus élevée la précipitation aurait lieu plus rapidement; avec la paraffine, on ne peut évidemment l'essayer.

b) Si la solution est enfermée dans un récipient de verre sans que puisse s'évaporer l'excès d'ammoniac, la solution, à la température ordinaire, reste encore limpide un temps assez long. Puis on voit apparaître sur le verre un voile d'argent, et l'azote commence à se dégager lentement. A partir de ce moment, l'argent déposé agit comme catalyseur, la décomposition continue régulièrement passant par un maximum de vitesse, et la réaction s'arrête lorsque la solution ne contient plus que $0^{at},3$ d'argent environ au litre, cette

(1) *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1662.
(2) *Journ. Chim. Phys.*, *loc. cit.*

limite étant légèrement variable avec la proportion d'ammoniac et avec la température.

Si, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on opère à la température du B.-M. et à l'air libre, les deux réactions écrites plus haut deviennent très rapides, plus rapides que l'action décomposante du verre. On a donc, au bout de quelques minutes, précipité d'argent fulminant, stable à 100°. Cette quantité augmente peu à peu, et, au moment où le dégagement de l'ammoniaque devient visible, l'agitation du liquide est suffisante pour faire détoner le dépôt. Les dictionnaires qui rapportent cette préparation semblent croire que cette formation est due au départ d'ammoniaque. Il n'en est rien. La réaction se produit aussi en tube scellé.

c) Si la solution est mise, dès le début, en présence d'argent, il y a décomposition de l'azoture au fur et à mesure de la formation et, par suite, pas d'explosion possible; une solution très concentrée, versée dans un récipient contenant de la poudre d'argent, à la température du B.-M. se décompose immédiatement, avec violent dégagement d'azote sans explosion.

Remarque I. — Je viens, pour la commodité de l'exposé, d'examiner les cas nettement différents où la concentration est inférieure ou égale à $0^{at},3$ d'argent et ceux où elle est très nettement supérieure. Si on se trouve dans des cas intermédiaires, plusieurs phénomènes se produisent en même temps. Par exemple, si le rapport $\frac{NH^3}{Ag}$ est légèrement supérieur au rapport correspondant à la solubilité, on est dans le cas qui vient d'être étudié; mais, si on laisse à l'air la solution à la température ordinaire, il se dégage de l'ammoniac et de l'eau, et il se précipite un peu d'oxyde d'argent mélangé à l'amidure et au nitrure.

Remarque II. — Il y a, dans quelques dictionnaires, une observation exacte. L'argent fulminant, disent-ils, se redissout dans l'ammoniaque, mais la dissolution ainsi faite n'est plus capable, par nouvelle évaporation, de donner de l'argent fulminant.

L'explication est simple : le nitrure formé est soluble dans l'ammoniaque, mais cette solubilité est faible; une solution d'ammoniaque à 7 molécules n'en dissout que $0^{at},3$ (1).

Or, à ce degré de dilution, les solutions à l'air libre ne donnent plus d'argent fulminant.

Remarque III. — Indépendamment de toutes les réactions signalées, il y a aussi, dans la solution, oxydation de l'ammoniaque à l'état d'azotite; mais cette oxydation est assez faible pour qu'on puisse la négliger. Je m'en suis assuré de la façon suivante :

La solution du tableau II est évaporée à sec dans le vide sulfurique. On traite par l'eau sur creuset d'alundum.

L'insoluble est décomposé dans le vide en recueillant les gaz. Au moment de la décomposition, on aperçoit nettement de petites quantités de vapeurs nitreuses. Les gaz recueillis sur le mercure mesurent, après correction, $35^{cc},2$ dont $28^{cc},3$ solubles dans la

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 160.

potasse, $5^{cc},8$ solubles dans le pyrogallol potassique et le reste, 0,9, est de l'azote. Ce simple résultat montre déjà l'existence de NO^2. Si, en effet, la partie soluble dans la potasse était CO^2, le gaz soluble dans la potasse serait au maximum de volume double du volume d'oxygène, c'est-à-dire $11^{cc},6$ au lieu de $28^{cc},3$.

La partie soluble dans l'eau, évaporée à sec, était trop faible — $0^{gr},045$ — pour en faire une analyse quantitative. Mais elle donne, au réactif de Denigès (1) (acide sulfurique phéniqué et acétate mercurique), la coloration rouge, que l'auteur assure être spécifique des nitrites. Le nitrite d'argent étant très peu soluble dans l'eau, on comprend que presque tout le mélange soit resté insoluble.

En admettant qu'il n'y ait pas de nitrate, et en tenant compte du 0/0 d'argent trouvé, la composition de ce résidu serait :

Amidure d'argent	0,3
Azotite d'argent	53,1
Carbonate d'argent	12,9
Oxyde d'argent	33,7

ce qui donne :

	Calculé	Trouvé
Volume soluble dans KOH	$26^{cc},9$	$28^{cc},3$

En résumé, dans les 750 cc. de solution employée contenant au début environ 87 gr. d'oxyde d'argent et 90 gr. d'ammoniaque, et laissée au contact environ quinze mois, on ne trouve à la fin que $0^{gr},163$ d'azotite d'argent ; l'oxydation de l'ammoniaque, dans ces conditions, est donc excessivement faible.

III. — *Historique.*

Il est intéressant de relire les communications antérieures et d'expliquer les observations faites exactement, mais souvent mal comprises :

1° *Expériences de Berthollet* (2). — Berthollet employait un excès d'oxyde d'argent et de l'ammoniaque à 6 ou 8 molécules. Il avait donc un mélange très riche d'amidure et de nitrure avec de l'oxyde. Il prenait ce mélange pour un oxyde spécial, mais il remarquait justement qu'on n'obtient pas d'argent fulminant si l'oxyde contient trop d'argent libre, ou si l'ammoniaque est fortement carbonatée. Nous en avons vu les raisons. De même, il conseille de prendre la chaux de préférence à la soude pour précipiter l'oxyde d'argent, ce qui prouve que la soude qu'il employait était carbonatée ;

2° *Expériences de Faraday* (3). — Les résultats furent tout différents de ceux de Berthollet. Il obtenait un corps qui fondait, se

(1) Denigès, *Précis de chimie analytique*, 1920, p. 98.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, 1789, t. 1, p. 55.
(3) *Ann. Chim. Phys.*, 1818, t. 9, p. 107.

boursoufflait et se décomposait sans détoner; la description de ce corps, analogue à celui que j'ai obtenu dans les solutions à moins de 0at,3 d'argent au litre, montre que c'est le mélange d'amidure et d'oxyde obtenu dans les solutions étendues avec grand excès d'ammoniaque. Il a donné la composition de ce mélange qu'il prend pour un oxyde, sans spécifier sa méthode d'analyse; il est probable d'après le contexte, qu'il a mesuré le volume gazeux dégagé et pesé le poids d'argent restant. Il lui donne la formule Ag^3O, mais ses nombres correspondent plutôt au mélange :

$$1,4\ Ag^2O + AgNH^2 = 3,8\ Ag + H^2O + N + 0,4\ O$$

c'est-à-dire à un mélange contenant environ 27 0/0 d'amidure;

3° *Expériences de Raschig* (1) — C'est le premier auteur qui spécifie les concentrations employées : 2at,94 d'argent et 14mol,7 d'ammoniac au litre. Le rapport, voisin de 5, montre qu'il y a un léger excès d'ammoniaque. Le produit, lavé à l'eau, est traité par l'acide sulfurique étendu, et dans la dissolution, il dose l'argent et l'ammoniaque. Le rapport du nombre d'atomes d'argent au nombre d'atomes d'azote varie de 6,7 à 3 pour 14 analyses. Il en conclut à la formule Ag^3N avec excès d'oxyde d'argent.

Or, on pourrait aussi bien conclure à la formule $AgNH^2$, avec plus grand excès d'oxyde d'argent. A mon avis, le mélange contieut du nitrure, de l'amidure et de l'oxyde. En effet, la solution contient un faible excès d'ammoniaque, l'amidure y est peu soluble, et comme il se forme plus vite qu'il ne se transforme en nitrure, le dépôt doit contenir les deux corps. En même temps, comme la surface d'évaporation est grande, l'eau et l'ammoniac s'évaporent et il se précipite de l'oxyde d'argent, surtout à la fin.

Dans deux expériences, le rapport est voisin de 2; il en conclut à la formule Ag^2NH. Je crois plutôt d'après la description qu'il donne du corps cristallisé, qu'il obtient le mélange $Ag^2O + AgNH^2$. Raschig remarque d'ailleurs qu'il y a toujours dans son produit beaucoup d'argent métallique; on sait, en effet, que dans ces solutions concentrées la décomposition du nitrure est catalysée par le verre;

4° *Expériences de Franklin* (2). — Franklin a préparé l'amidure $AgNH^2$ par réaction, dans l'ammoniac liquide, de l'amidure de potassium sur l'azotate d'argent; le corps obtenu est blanc dans l'ammoniac liquide, mais noircit par le séchage. Il est excessivement explosif par contact, même à la température de l'ammoniac bouillant, ce qui confirme l'instabilité que j'ai reconnue à ce corps. Le nitrure peut être manipulé avec beaucoup de précautions, l'amidure est bien plus instable; il a toujours détoné s'il contenait moins de 75 0/0 d'oxyde;

5° *Comparaisons avec les solutions employées, soit pour l'argenture, soit pour les oxydations en chimie organique.* — L'argenture

(1) *Ann. Chem.*, Liebig, 1886, t. **233**, p. 93.
(2) *J. of the Amer. Soc.*, 1905, t. **27**, p. 833.

du verre par l'action d'un corps réducteur sur la dissolution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque date de 100 ans. Les procédés employés sont toujours à peu près identiques et ne se différencient guère que par le réducteur employé.

Dans le procédé employé par Foucault (1), et perfectionné par son collaborateur Adolphe Martin (2), on fait 4 solutions qu'on ne mélange qu'au moment de l'emploi. Le mélange obtenu contient au litre $0^{at},0588$ d'argent et $0^{mol},190$ d'ammoniaque, et comme il contient du sucre, agissant comme réducteur, il se réduit immédiatement. Mais, même en supposant que, par suite d'une erreur, le sucre n'agisse pas, on voit que la solution est trop étendue pour donner par évaporation à l'air de l'argent fulminant.

Dans le procédé Brossette, employé à Saint-Gobain, on fait d'abord une solution concentrée d'azotate d'argent dans l'ammoniaque contenant $0^{at},876$ d'argent pour $3^{mol},37$ d'ammoniac. Cette solution pourrait être dangereuse, mais elle est filtrée immédiatement et étendue de 16 fois de son volume d'eau, ce qui donne une solution à $0^{at},55$ d'argent, non dangereuse. D'ailleurs il faut remarquer qu'une telle solution sans alcali contient non l'oxyde d'argent-ammonium, mais l'azotate de cette base qui ne donne pas d'argent fulminant.

Aussi bien n'a-t-on jamais signalé d'explosion dans l'emploi de ces solutions. Pourtant M. Matignon (3) signale une explosion qui s'est produite à l'école de Sèvres, en abandonnant 24 heures le réactif d'argenture. Il ne donne pas les proportions de la solution. Il est probable que l'élève avait fait une erreur dans les proportions employées. En tout cas, on doit être d'accord avec l'auteur pour signaler la prudence avec laquelle il convient de laisser manipuler ces liquides par les élèves.

En chimie organique on emploie ces dissolutions comme réactifs oxydants, par exemple pour la transformation des aldéhydes en acides. Les solutions employées (4) contiennent $0^{at},0706$ d'argent et $0^{mol},52$ d'NH^3. Elles sont donc faciles à employer à froid sans explosion.

(Laboratoire de chimie de l'Institut catholique de Paris.)

N° 96. — Contribution à l'étude des huiles d'animaux marins. Sur l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique; par Emile ANDRÉ.

(16.4.1924.)

En 1817 (5) Chevreul découvrit l'acide phocénique dans l'huile de dauphin et des marsouins et lui donna tout d'abord le nom d'acide

(1) *Les classiques de la science*, Armand Collin, n° 2, p. 93.
(2) *Union des physiciens*, n° 160, 1923, t. 161, p. 167.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. 3, p. 618.
(4) Einhorn, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 154.
(5) Chevreul. *Mémoires du Muséum d'Histoire naturelle*, 1818, t. 4, p. 292.

delphinique; mais il eût fallu appeler delphine la combinaison de cet acide avec la glycérine et ce nom avait déjà été attribué à un alcaloïde retiré du Delphinium; Chevreul dut se résoudre à choisir les noms de phocénine et d'acide phocénique bien qu'il eût, dit-il, préféré les deux autres (1).

Quelque temps après, à la fin de 1818, le même acide était retrouvé par lui dans les baies du Viburnum opulus, de telle sorte que la priorité de sa découverte, aussi bien dans le règne végétal que dans le règne animal est incontestable (2).

Douze ans plus tard, en 1829, un pharmacien allemand, Pentz (3), constata que l'eau distillée de valériane détruit l'émulsion d'amandes et possède une réaction acide; mais il supposa que l'acidité était due à de l'acide acétique et attribua l'odeur du produit, qu'il parvint à extraire, à l'essence contenue dans la drogue.

En 1830 (4), Grote reconnut que la racine de valériane contient un acide particulier qu'il appela acide valérianique, mais celui-ci ne fut sérieusement étudié qu'en 1833 par Tromsdorff (5) qui l'identifia nettement comme un acide nouveau et prépara la plupart de ses sels.

A partir de cette époque, il existe dans tous les ouvrages de chimie une importante lacune au sujet de l'histoire des acides phocénique et valérianique. Tous les ouvrages didactiques ou documentaires parus depuis 1852 (6) jusqu'à une date récente s'accordent pour affirmer l'identité de ces deux acides mais aucun n'indique la source où a été puisé ce renseignement si précis. Il en est bien un qui fait exception, c'est le dictionnaire de Würtz (7), mais il fournit une indication erronée d'après laquelle Tromsdorff aurait démontré que l'acide des huiles de dauphin et de marsouin serait le même que celui de la racine de valériane. Il est facile de constater, en se reportant au travail de cet auteur qu'il ne paraît même pas s'être douté du fait et qu'il ne parle à aucun moment de l'acide phocénique.

Au cours de ces dernières années cette incertitude de documentation a certainement frappé ceux qui ont rédigé les dernières éditions de plusieurs ouvrages étrangers. Dans la quatrième édition du « Handbuch der organischen Chemie » de Beilstein (8), l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique, donnée comme un fait certain dans les éditions précédentes, n'est plus envisagée que comme une simple possibilité.

D'autres auteurs vont beaucoup plus loin. Dans les premières

(1) Chevreul. *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, 1923, p. 99-116.

(2) Brandes. *Archiv. des Apotheker-Vereins*, 1829, t. **28**, p. 337.

(3) *Jahres Bericht über die Fortschritt des physische Wissenschaften* von J. Berzélius, 1882, t. **11**, p. 225.

(4) *Ann. der Pharmazie*, 1883, t. **6**, p. 176.

(5) Gmelin. *Handbuch der organischen Chemie*, 1852, vol. **5**, p. 551. Gerhardt. *Traité de Chimie organique*. 1854, t. **2**, p. 654.

(6) Würtz. *Dictionnaire de Chimie*, 1882, t. **3**, p. 619.

(7) Beilstein. *Handbuch der organischen Chemie*, 4e édition, t. **2**, p. 309.

éditions de son ouvrage sur les huiles, graisses et cires, Lewkowitsch s'était contenté de reproduire l'opinion universellement admise; à partir de la cinquième édition il a changé d'avis et s'exprime ainsi (1) : « La composition des acides gras de l'huile de dauphin n'a pas été suffisamment étudiée. La présence de l'acide valérianique dans les glycérides est douteuse; il n'est pas impossible qu'on ait pris pour de l'acide valérianique un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque. »

Dans un autre ouvrage anglais le « Technical Handbook (2) of oils fats and waxes » de Fryer et Weston (3e édition, 1920) les auteurs expriment une opinion semblable et sont plus affirmatifs encore : « Il est très douteux, disent-ils, que cet acide existe dans la nature bien qu'on ait affirmé sa présence dans les huiles de lard de marsouin et de dauphin. Il est probable qu'on a eu affaire à un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque. »

Il est à noter d'autre part, pour comprendre le sens de cette citation, que Lewkowitsch aussi bien que Fryer et Weston donnent pour formule, à l'acide de Chevreul, la formule de l'acide valérianique normal dont ils indiquent les principales propriétés physiques. Quant aux raisons de ce choix, ils ne nous les font pas connaître et tout porte à croire qu'ils n'en ont eu d'autres que leurs préférences personnelles.

La supposition des auteurs anglais est bien peu flatteuse pour Chevreul et peu conciliable avec sa réputation méritée d'expérimentateur habile et soigneux. Elle ne repose sur rien et ne tient pas à la réflexion. Ceux qui la font ne se sont pas reportés au remarquable ouvrage où notre illustre compatriote a rassemblé les résultats de ses recherches sur les corps gras d'origine animale. Ils y auraient vu, qu'en étudiant les acides entrainables par la vapeur d'eau, contenus dans le beurre de vache, Chevreul réussit parfaitement à séparer les acides butyrique et caproïque, qu'il découvrit, d'ailleurs, en même temps que bon nombre d'autres acides gras. Pourquoi supposer qu'il n'aurait pas pu faire la même séparation sur les acides gras des huiles de marsouin et de dauphin?

Avant d'entreprendre le travail dont les résultats font l'objet du présent mémoire, j'ai essayé de combler la lacune qui existe dans la bibibliographie de l'acide valérianique. Comment pouvait-il se faire qu'on ait reproduit pendant 60 ans dans tous les traités de chimie une affirmation dont personne n'indique la source? Chevreul, le premier intéressé dans la question, ne s'était-il jamais occupé de l'éclaircir? J'ai parcouru les mémoires publiés par lui à partir de 1833 et j'ai trouvé dans l'un d'eux, paru aux Comptes rendus de l'Académie des sciences en 1842, un court passage qui a trait à la présence probable de l'acide phocénique dans la graisse de laine ou suintine. Voici ce qu'il dit à ce sujet (3) :

(1) LEWKOWITSCH. *Chemical Technology and Analysis of Oils. Fats and Waxes*, 5e édition anglaise, p. 152.

(2) FRYER et WESTON. *Technical Handbook of Oils Fats and Waxes*, 1920, 3e édition, t. **1**, p. 37.

(3) *C. R.*, 1842, t. **14**, p. 784.

« Je compte étudier comparativement cet acide (qu'il a retiré du suint de mouton), 1° avec l'acide phocénique pour savoir si ces deux acides sont identiques; 2° avec l'acide valérianique qui paraît, d'après les propriétés qu'on lui a attribuées, avoir de grands rapports avec l'acide phocénique; 3° enfin avec un acide provenant de la putréfaction des matières azotées que j'ai signalé il y a plus de vingt ans et dont je possède aujourd'hui des sels en cristaux volumineux. »

En 1843, Dumas et Stas obtinrent l'acide valérianique en oxydant l'alcool amylique. Au cours d'une discussion concernant une communication de Pelouze sur l'acide butyrique, Dumas intervint en déclarant qu'il avait analysé comparativement l'acide phocénique et l'acide valérianique et que ces deux produits avaient la même composition centésimale. Les chiffres obtenus à l'analyse différaient de ceux de Chevreul, et Dumas ajoute : « Dans notre respect profond pour les analyses de notre illustre confrère, nous avons cru devoir attendre une analyse plus complète de l'acide phocénique naturel avant de décider que nous avons fait de l'acide phocénique (1). »

Dans sa thèse de doctorat ès sciences, parue en 1854 aux *Annales de chimie et de physique*, Berthelot a décrit les propriétés des mono, di et trivalérine (2); il avait donc considéré les valérines comme identiques aux phocénines, et l'on pouvait supposer qu'il donnait quelque part la raison de cette opinion. Je me suis reporté à son travail, j'y ai trouvé un renvoi dans lequel il indique qu'il a pu se procurer de l'huile de dauphin et qu'il a préparé une petite quantité d'acide phocénique (l'huile qu'il a eue entre les mains n'en contenait que 1 0/0). Le phocénate d'éthyle, que Berthelot prépara ensuite, distillait à la même température que le valérianate d'éthyle et avait la même composition centésimale.

En somme, les indications données entre 1842 et 1854, se trouvent dans des mémoires qui n'ont pas directement trait à l'acide valérianique ou à l'acide phocénique et elles ont échappé aux rédacteurs des ouvrages documentaires. Chevreul a annoncé qu'il étudierait comparativement les propriétés de ces deux acides. Cette étude n'a jamais paru et ceux qui auraient été tentés de l'entreprendre, par la suite, l'ont à peine ébauchée par courtoisie pour un savant dont le nom jouissait d'une autorité universelle. Ces circonstances ont certainement contribué à faire naître l'opinion qui tend à s'accréditer à l'étranger sur l'inexistence de l'acide phocénique; je reviendrai à la fin de cet exposé sur les raisons probables qui l'ont fait émettre.

Il était en tout cas intéressant de démontrer d'une manière certaine que l'acide phocénique existe bien (ce qui ne pouvait faire de doute) et qu'il est bien le même individu chimique que l'acide valérianique.

J'avais à ma disposition une petite quantité d'acide isovalérique (acide isopropylacétique) obtenu par synthèse au cours d'un précé-

(1) *C. R.*, 1843, t. **16**, p. 1337.
(2) *Ann. Chim. Phys.* (3), t. **41**, p. 253.

dent travail (1). Ce produit avait été préparé en faisant réagir le gaz CO^2 sur le bromure d'isobutylmagnésium; sa constitution ne pouvait faire aucun doute et il pouvait servir de terme de comparaison.

Grâce à la bienveillante obligeance de M. le professeur Joubin j'ai pu avoir une petite quantité d'huile provenant de la tête d'un dauphin capturé dans la Méditerranée. On sait en effet que le tissu adipeux contenu dans la tête des delphinidés, et notamment la proéminence graisseuse qui se trouve placée entre la bouche et l'orifice respiratoire, fournit une huile dont l'indice d'acides eutralnables par la vapeur d'eau est très élevé, beaucoup plus élevé que pour l'huile de lard. Cette masse adipeuse est si développée chez certaines espèces que les naturalistes leur ont donné des noms rappelant ce caractère, tels le Delphinus globiceps et le Globicéphalus melas. L'huile que j'ai examinée avait été extraite par M. Fillon, directeur du service chimique de l'Office des pêches du ministère de la Marine. Je n'avais qu'une quantité assez faible, 3 à 400 gr. environ.

M. le professeur Louis Simon, du Museum d'Histoire naturelle, possédait dans les collections de son laboratoire divers échantillons d'huile de marsouin. Ils étaient tous très anciens mais l'un d'eux qui était hermétiquement bouché m'a paru s'être très bien conservé.

J'ai déterminé les principaux caractères physiques et chimiques de ces deux huiles, ils sont consignés dans le tableau suivant :

	Huile de tête de dauphin	Huile de lard de marsouin
Densité....................	d_0^{15} 0,9407	d_0^{16} 0,9318
Indice de réfraction..............	n_D^{20} 1,4615	n_D^{19} 1,4736
Pouvoir rotatoire..................	$[\alpha]_D$ 0°30′	$[\alpha]_D$ 0°0′
Indice de saponification...........	276	216-218
Indice d'iode (Hanus)..............	71-72	134-135
Insaponifiable 0/0.................	0,70	2,8
Ac. phocénique 0/0 (produit brut)..	25 à 26	3

Extraction de l'acide phocénique. — Je m'en suis tenu à la méthode de l'entraînement par la vapeur d'eau pour extraire cet acide. Tout d'abord j'ai employé, sans y rien changer, la méthode qu'a indiquée Chevreul. Elle consiste à saturer par la baryte l'eau distillée qui a entraîné l'acide phocénique et à évaporer à siccité la solution étendue de phocénate de baryte ainsi obtenue. Le sel sec est traité ensuite par l'acide phosphorique. Cette méthode est fastidieusement longue, si je l'ai employée, malgré ses inconvénients,

(1) E. André. Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1912.

c'est pour avoir en mains une petite quantité d'acide phocéniqne obtenue rigoureusement par le procédé qu'avait suivi Chevreul.

L'huile de tête de dauphin m'a fourni un excellent rendement; j'ai obtenu 25 à 26 0/0 de produit brut, quantité qui n'a rien de surprenant étant donné l'indice de saponification extraordinairement élevé de cet huile. Au contraire, l'huile de marsouin ne m'a fourni que 3 0/0 d'un acide phocénique qui était moins pur que celui de l'huile précédente. Pour l'obtenir j'ai modifié la préparation de Chevreul en supprimant le passage à l'état de phocénate de baryte et l'évaporation de la grande quantité d'eau que comporte l'extraction de ce sel. Je me suis contenté d'épuiser à trois reprises par l'éther le liquide aqueux provenant de l'entraînement des acides gras par la vapeur, j'ai distillé ensuite les solutions éthérées, séchées sur SO^4Na^2 anhydre, pour en retirer l'acide phocénique brut (1).

C'est encore à la bienveillance de M. le professeur Simon que je dois d'avoir eu à ma disposition une petite quantité d'acide valérianique de la racine de valériane. Un échantillon peu important de cet acide existait au laboratoire de Chimie organique du Muséum, M. Simon a bien voulu s'en priver pour moi, je suis heureux de pouvoir le remercier ici.

J'avais donc en main :

1° Un échantillon d'acide isopropylacétique de synthèse;

2° Un échantillon d'acide valérianique de la valériane;

3° Un échantillon d'acide phocénique de l'huile de tête de dauphin;

4° Un échantillon d'acide phocénique de l'huile de Marsouin (probablement l'huile de lard).

J'ai réuni dans le tableau suivant les points d'ébullition de chacun de ces produits :

	Acide valérianique de synthèse	Acide valérianique de la racine de valériane	Acide phocénique de l'huile de tête de dauphin	Acide phocénique de l'huile de lard de marsouin
Points d'ébullition...	173-176° *	172-175°	171-176°	170-175° **

* 70 0/0 du produit ont passé entre 173 et 174°.
** 60 — — 171 et 174°.

Le simple examen des chiffres ci-dessus montre de suite que l'acide phocénique n'est pas, comme le supposent Lewkowitsch,

(1) Bien que je n'aie pu avoir aucun renseignement précis sur l'origine de l'huile de marsouin que j'ai utilisée comme matière première, il ne me paraît pas douteux que j'ai eu affaire à de l'huile de lard. L'huile de tête aurait donné un rendement plus élevé en acide phocénique.

Fryer et Weston, un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque mais qu'il y a les plus grandes chances pour qu'il soit bien un acide particulier, probablement identique avec l'acide isopropylacétique ou valérianique. Pour démontrer cette identité j'ai pensé que la meilleure méthode serait de transformer ces divers acides en un produit cristallisé et d'en prendre le point de fusion; j'ai préparé l'amide de chacun d'eux par la méthode indiquée en 1898 par Ossian Achan (1). Elle consiste à faire arriver lentement les chlorures d'acides dans une solution aqueuse d'ammoniaque très concentrée et refroidie énergiquement. Les amides se séparent cristallisés et sont facilement recueillis par essorage. Les produits bruts sont toujours souillés par du chlorhydrate d'ammoniaque; on les purifie en les faisant recristalliser dans l'acétone. On trouvera dans le tableau suivant les points de fusion des amides valérianiques et phocéniques que j'ai préparés leur identité apparaît déjà comme certaine au simple examen des chiffres qui y figurent :

	Points de fusion des amides			
	Acide valerianique de synthèse	Acide valérianique de la racine de valeriane	Acide phocénique de l'huile de tête de dauphin	Acide phocénique de l'huile de lard de marsouin
Produit brut.........	134-135°	129-131°	128-131°	117-120°
Produit recristallisé dans l'acétone.....	135-136	134-135	133-134	129-130
Produit recristallisé deux fois dans l'acétone............	»	»	»	132-133

Pour plus de certitude encore j'ai mélangé deux à deux les amides purifiés, le point de fusion de ces mélanges a été déterminé. En aucun cas je n'ai observé d'abaissement. J'ai constaté, au contraire, que si l'un des deux constituants du mélange fondait un peu plus bas que l'autre, la tendance était plus tôt vers un léger relèvement du point de fusion le plus bas :

Mélanges d'amides	Points de fusion
Synthèse + dauphin....................	134-135°
Synthèse + marsouin....................	133-135
Synthèse + valériane..................	134-135
Valériane + dauphin..................	134-135,5

La démonstration de l'identité de l'acide phocénique et de l'acide

(1) *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2344.

valérianique me paraissait après cela, certaine. J'ai tenu cependant à démontrer l'inanité de la supposition faite par les auteurs anglais en soumettant aux mêmes essais que l'acide phocénique le mélange équimoléculaire d'acide butyrique et d'acide caproïque que Chevreul aurait pris, dit-on, pour un acide particulier. L'acide butyrique que j'ai utilisé, distillait entre 160 et 162°, j'en ai mélangé une molécule (9gr,7) avec une molécule d'acide caproïque (12gr,8) distillant entre 204 et 206°. Ce mélange ne possède nullement l'odeur de l'acide valérianique, il a passé à la distillation entre 172 et 206°. J'en ai transformé une partie en amides en suivant rigoureusement la technique qui m'avait servi à obtenir le phocénamide et le valéramide. Le mélange que j'ai obtenu était plus soluble dans l'acétone que le valéramide, il fondait, après purification, entre 84° (fusion commençante) et 90° (fusion complète).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les méthodes que j'ai employées pour extraire l'acide phocénique ne présentent rien de bien nouveau et je ne les décrirai pas dans leurs détails.

Acide phocénique de l'huile de tête de dauphin.

L'huile de tête de dauphin a été exactement traitée comme l'avait fait Chevreul, j'ai déjà dit que j'avais obtenu 25 à 26 0/0 d'acide phocénique brut. Cette huile représente donc une matière première de choix pour préparer l'acide valérianique pur car le produit commercial, obtenu en oxydant l'alcool amylique par le mélange chromique, est un mélange d'isomères difficiles à séparer les uns des autres. Malheureusement cette huile est très rare, la petite quantité qu'on produit sur nos côtes est très recherchée comme huile de graissage pour l'horlogerie car elle n'a aucune tendance à « se gommer » et ne se fige point même par les grands froids. Son prix atteint, dit-on, 50 francs le kilog.

Examen de l'acide phocénique brut retiré de l'huile de tête de dauphin.
Distillation sous pression réduite.

57 grammes de produit provenant de 220 grammes d'huile ont été distillés sous une pression de 20 millimètres. Vers 45-50° il a passé une petite quantité d'eau entraînant un peu d'acide phocénique, le point d'ébullition s'est fixé ensuite à 87-88°, il est resté un léger résidu coloré en jaune. Une autre opération portant sur une quantité un peu plus faible a donné des résultats tout à fait semblables. Le point d'ébullition s'est fixé entre 85 et 86° sous 18 mm.

Distillation sous la pression atmosphérique.

70 gr. de produit ont fourni deux fractions : l'une distillant entre 174 et 175° pesait 27 gr., la seconde distillant entre 175 et 176°

pesait 39 gr., un léger résidu brun pesant 3 gr. est resté dans le ballon.

Propriétés physiques et chimiques de l'acide phocénique de l'huile de tête de dauphin :

Fractions	Points d'ébullition	Indices de réfraction
1	174-175°	n_D^{15} 1,4058
2	175-176	1,4058

Indice de saturation 547,3 correspondant à un poids moléculaire de 102,3. Le calcul fournit pour $C^5H^{10}O^2$ indice de saturation 549, poids moléculaire 102.

Acide phocénique de l'huile de marsouin.

Les acides gras totaux provenant de 850 gr. d'huile de marsouin ont été soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau jusqu'à ce que l'eau condensée ne soit plus que très faiblement acide (1) au tournesol et sensiblement neutre au goût. J'ai recueilli à part chaque litre d'eau passé à la distillation. L'épuisement de ces distillats par l'éther m'a fourni des quantités décroissantes de produit brut dans l'ordre suivant :

	1er litre	2e litre	3e litre	4e litre
Quantités d'acide phocénique brut......	25 gr	12,3 gr	5,5 gr	3 gr
Les ac. gras provenant de 1 kilogr. d'huile ont donné dans une seconde opération.	25	16,6	10	4

On remarquera que la quantité d'acide phocénique que l'on peut entraîner en distillant un litre d'eau ne semble pas pouvoir dépasser 25 gr. La deuxième opération portait sur une quantité globale d'acides gras plus grande que la première, malgré cela le premier litre de distillat n'était pas plus riche en acide phocénique.

J'ai remarqué également que la vapeur entraîne aussi une petite quantité d'un acide insoluble ou peu soluble dans l'eau qui surnage le distillat sous forme de gouttelettes huileuses se prenant, par refroidissement, eu petites masses lenticulaires possédant la consistance du beurre. Ce produit possède une odeur désagréable différente de celle de l'acide phocénique et rappelant celle du cuir tanné à l'huile de poisson par le procédé dit du chamoisage.

Distillation de l'acide phocénique brut extrait de l'huile de marsouin.

135 gr. de produit brut distillés sous une pression de 14 mm. ont fourni :

(1) Pratiquement on n'obtient jamais un distillat rigoureusement neutre, les acides réputés non entrainables passent toujours en petite quantité.

1° 9 gr. de produit de tête constitués par de l'eau et un peu d'acide ;

2° 109 gr. d'acide phocénique distillant entre 77 et 82° sous 14 mm.;

3° 3 gr. d'un résidu coloré en jaune.

La perte de substance a été de 13 gr. environ qui devaient être de l'éther.

La distillation sous la pression ordinaire du produit passant entre 77 et 82° sous 14 mm. a donné les résultats suivants :

Poids du produit mis en œuvre 109 gr. :

Fractions	Poids	Points d'ébullition	Indices de réfraction
1	4gr	157-170°	n_D^{15} 1,4025
2	21	170-171	1,4036
3	26	171-172	1,4041
4	15	172-173	1,4048
5	19	173-174	1,4052
6	18	174-175,5	1,4060

Indice de réfraction du produit brut : n_D^{15} 1,1105.

Indice de saturation de la fraction 4 : 551,8. Correspondant à un poids moléculaire de 101,4. Chiffres calculés 549 et 102.

Acide valérianique de la valériane.

L'échantillon d'acide valérianique de la valériane dont je disposais pesait 18 gr. La rectification a donné :

Produit de tête contenant un peu d'eau :

Fractions	Poids	Points d'ébullition
1	1gr,5	168-172°
2	14, 9gr,5	172-175

Résidu brun : 2 gr.

Indice de réfraction du produit distillant entre 172-175° : n_D^{15} 1,4062.

Densité : 0,9332.

Acide valérianique de synthèse.

Je ne reviendrai pas sur la préparation de l'acide valérianique de synthèse, j'ai donné, en 1912, le détail du mode opératoire que j'ai suivi. Les 50 gr. de produit dont je disposais ont donné :

Produit ne tête avant 173° : 2 gr. (contenant un peu d'eau) :

Fractions	Poids	Points d'ébullition	Indices de réfraction
1	39gr	173-174°	n_D^{14} 1,4073
2	8,5	174-174,5	n_D^{15} 1,4065

Perte et résidu : 2gr,50.

Préparation des amides.

Je m'en suis tenu exactement à la technique indiquée par Ossian Aschan (1). Les résultats que j'ai obtenus concordent avec ceux indiqués par l'auteur. Les rendements ont varié de 50 à 60 0/0. Le produit brut est toujours souillé de chlorhydrate d'ammoniaque. J'ai utilisé comme dissolvant pour purifier les amides bruts, le chloroforme et l'acétone. C'est ce dernier liquide qui m'a donné les résultats les meilleurs car le valériamide y est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid et il ne dissout que fort peu le chlorhydrate d'ammoniaque.

La présence certaine d'un acide à nombre impair d'atomes de carbone et à chaîne arborescente dans divers corps gras naturels est fort gênante pour ceux qui admettent la théorie de Heintz d'après laquelle il n'existerait que des acides à nombre pair d'atome de carbone et à chaîne linéaire.

On ne trouve pas dans la nature une autre série de composés homologues aussi nombreuse et aussi parfaitement homogène que celle des acides gras saturés. Depuis l'acide butyrique jusqu'à l'acide béhénique, c'est-à-dire depuis C^4 jusqu'à C^{22} inclus, l'alignement est parfait pour les dix composés à nombre pair d'atomes de carbone que prévoit la théorie. Les chimistes organiciens ont choisi cette série unique et vraiment symbolique pour grouper autour d'elle un très grand nombre de composés représentant la série dite « série grasse ». Pourquoi faut-il que l'acide phocénique, irrégulier à la fois par son nombre impair d'atomes de carbone et par sa chaîne arborescente vienne troubler l'harmonie d'un si bel alignement? Lewkowitsch, et après lui Fryer et Weston, n'ont pas hésité à le faire rentrer dans l'ordre et pour ce faire il s'y sont pris en deux temps. Ils ont commencé par aligner sa formule en lui attribuant une chaîne droite, car ils donnent dans leurs traités la formule de l'acide valérianique normal et indiquent les propriétés physiques de cet acide. Ils ajoutent ensuite qu'il n'a jamais été rencontré dans un produit naturel, ce qui est exact, et concluent que Chevreul a dû se tromper en prenant un mélange équimoléculaire de deux termes successifs de la série pour une espèce chimique nouvelle tout comme le firent plus tard Heintz et divers autres auteurs lorsqu'ils attribuèrent une formule en C^{17} à l'acide margarique et crurent avoir découvert les acides anthropique (C^{17}) cétinique (C^{15}) et cocinique (C^{13}).

Il ne sert à rien de torturer les faits pour les faire entrer dans le cadre de nos théories. Malgré ce qu'on a pu en penser l'acide phocénique existe dans les corps gras naturels : Chevreul paraît l'avoir retrouvé dans la graisse de laine (ou cire de suint). Deux auteurs anglais, Bolton et Hewer, ont étudié récemment une graine oléagineuse du Brésil dont l'origine botanique n'est pas encore déterminée d'une manière certaine, la graine d'Andirobinha ou de Mapia (nom indigène) dont ils ont retiré une graisse qui possède un

(1) *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2344.

indice d'acides entraînables fort élevé et qui contient probablement une assez forte proportion d'acide phocénique (1).

Les acides gras à chaîne arborescente ou à nombre impair d'atomes de carbone nous apparaissent encore comme des insoumis; leur nombre est cependant plus grand qu'on ne le croit. On trouve parmi eux : l'acide phocénique (C^5 chaîne arborescente) l'acide isomyristique (C^{14} chaîne arborescente), l'acide isopalmitique (C^{16} chaîne arborescente) et l'acide daturique (C^{17} chaîne droite) (2). Rieu ne prouve que dans un temps plus ou moins proche ces irréguliers ne formeront pas un groupe aussi nombreux et aussi bien aligné que celui des acides normaux. MM. Gascard et Damoy ne viennent-ils pas de montrer qu'une très belle série d'acides saturés à chaîne droite et à nombre impair d'atomes de carbone, allant de C^{25} à C^{31} inclus, existe dans la cire d'abeilles (3)?

(Hôpital Beaujon, Paris.
Laboratoire du pharmacien-chef.)

N° 97. — Etude des hydrazines aromatiques hologénées II. Sur les dibromophénylhydrazines-2.3, 2.5, 2.6, 3.5, la p-bromo-méthylphénylhydrazine et leurs combinaisons avec les aldéhydes et les cétones, par MM. Emile VOTOCEK et R. LUKES.

(17.4.1924.)

Dans le présent travail, nous nous occupons de la question de savoir si les dites hydrazines, parmi lesquelles les isomères 2.3 et 2.6 ainsi que la *p*-bromo-méthylphénylhydrazine sont des corps nouveaux, présentent ou non des avantages sur les réactifs habituels utilisés dans la recherche et la séparation des sucres.

Dibromo-2.5-phénylhydrazine.

Cette hydrazine se trouve déjà décrite dans la littérature, ayant été préparée par Neufeld (*Ann. Chem.*, t. **248**, p. 96) à partir de la dibromoauiline correspondante. Pour la préparer. nous avons nitré le *p*-dibromobenzène, réduit le 2.5-dibromo-nitrobenzène en 2.5-dibromoauiline qui, par l'intermédiaire de son diazoïque, nous a fourni la dibromo-2.5-phénylhydrazine. Le produit obtenu, cristallisé dans la ligroïne, fondait de 96° à 97° (Neufeld indique 97°).

Neufeld ne donne pas d'indications précises sur les dérivés de cette hydrazine. Il se borne à constater que les dérivés d'acétone et d'acétaldéhyde sont solides, ceux d'aldéhyde propionique, d'œnanthol, de méthylhexylcétone et de diéthylcétone huileux. Quant à nous, nous avons préparé les hydrazones des corps carbonylés

(1) *Analyst*, 1922, t. **47**, p. 282. Le fait mériterait d'être confirmé car cette graisse serait le premier corps d'origine végétale où l'on aurait trouvé de l'acide phocénique.

(2) Cf. ANDRÉ. La chimie des corps gras. Son état actuel, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 488-488.

(3) G. DAMOY. *Thèses de l'Université de Paris* (pharmacie), 1924.

suivants : acétone, aldéhyde benzoïque, furfurol, glucose, galactose, arabinose, rhamnose. Parmi les osazones, seulement les dérivés du glucose et du galactose.

Dérivé acétonique : Une solution de la base dans l'acétone abandonne bientôt des cristaux d'hydrazone. Cristallisé dans l'alcool, le corps fondait à 93°. Il contenait 52,73 0/0 de brome (la théorie pour $C^9H^{10}N^2Br^2$ veut 52,23 0/0).

Dérivé benzaldéhydique : Une solution d'aldéhyde benzoïque dans deux fois son volume d'alcool donne, après addition d'une solution alcoolique de base hydrazinique, une hydrazone huileuse qui, au bout d'un certain temps, se prend en une masse cristalline. Après une cristallisation dans l'alcool, le corps fond à 79°. Son analyse à révélé 45,70 0/0 de brome, ce qui concorde suffisamment avec la valeur théorique.

Dérivé du furfurol : Cette hydrazone se sépare peu d'instants après le mélange de ses constituants en proportion théorique. Cristallisée dans l'alcool, elle fondait à 104°, mais ce point de fusion s'abaissait lors des cristallisations ultérieures, ce qui paraît indiquer qu'elle est peu stable. Analyse : Trouvé 46,38 0/0 de brome, théorie pour $C^{11}H^8ON^2Br^2$ 46,50 0/0.

Dérivé de l'arabinose : Le sucre a été chauffé pendant 2 heures au bain-marie avec une solution alcoolique d'hydrazine. Après refroidissement, l'hydrazone se dépose sous forme d'un corps jaunâtre; cristallisée dans l'alcool très dilué, elle forme des aiguilles microscopiques P. de F. 170–175°. Analyse : Trouvé 39,98 0/0 de brome, calculé pour $C^{11}H^{14}O^4N^2Br^2$ 40,16 0/0.

Dérivé du rhamnose : Préparation analogue à celle de l'hydrazone précédente. Le produit fond constamment à 184°. Analyse : Trouvé 38,48 0/0 de brome, calculé pour $C^{12}H^{16}O^4N^2Br^2$, 38,49 0/0.

Dérivé du galactose : Obtenu comme le précédent. Après cristallisation dans l'alcool fortement dilué, il forme des aiguilles blanches fondant constamment à 207°. Il est peu soluble dans l'alcool, moins encore dans l'eau. Sa teneur en brome concorde avec le chiffre théorique (trouvé 37,39 0/0, calculé pour $C^{12}H^{16}O^5N^2Br^2$ 37,34 0/0).

Les autres hydrazones essayées (dérivés de glucose, de mannose et de xylose) ne cristallisaient que difficilement.

Osazone du glucose : Obtenue à la manière habituelle, elle formait des aiguilles jaune clair, très peu solubles dans l'alcool et l'acétone, mieux solubles dans l'anisol et le phénétol bouillants. Cristallisé dans l'anisol, le corps fond entre 228-229°. L'analyse a fourni 47,30 0/0 de brome, chiffre théorique pour $C^{18}H^{18}O^4N^4Br^4$ 47,44 0/0.

Nous avons préparé également l'osazone du galactose. Mais ici le rendement a été mauvais et le corps difficile à purifier.

Dibromo-3.5-phénylhydrazine.

Cette hydrazine est connue, elle aussi. Nous l'avons préparée à partir de la *p*-nitraniline par transformation successive en dibromo-*p*-nitraniline, 3.5-dibromonitrobenzène, 3.5-dibromoaniline, etc.

Parmi les dérivés de cette hydrazine, Chattaway et Ellington décrivent les composés suivants : dérivé acétylé, benzoylé, nitrobenzoylé (*o*, *m*, *p*,) citraconylé, nitrobenzaldéhydique (*o*, *m*, *p*), anisaldéhydique, cinnamaldéhydique, pyruvique. A ces corps nous joignons les dérivés : acétonique, benzaldéhydique, furfurolique, les hydrazones du glucose, du rhamnose et du galactose, l'osazone du glucose.

Dérivé acétonique : Une solution de base hydrazinique dans un excès d'acétone abandonne, par évaporation dans le vide, une huile qui ne tarde pas à cristalliser. On étend le produit brut sur une assiette poreuse, et on le lave à l'éther de pétrole. Ainsi purifiée, l'hydrazone fond de 85° à 86°. Analyse : Trouvé 51,93 0/0 de brome, théorie pour $C^9H^{10}N^2Br^2$ 52,23 0/0.

Dérivé benzaldéhydique : Il s'obtient en dissolvant l'hydrazine dans le poids théorique de benzaldéhyde récemment distillée. Après quelques cristallisations dans l'alcool, le corps fond entre 106° et 107°. Analyse : Trouvé 45,25 0/0 de brome, calculé pour $C^{13}H^{10}N^2Br^2$ 45,15 0/0.

Dérivé furfurolique : Préparé comme le précédent et cristallisé dans l'alcool, le corps fond constamment à 116°. Il est facilement soluble dans le benzène, l'éther, l'acétate d'éthyle. Analyse : Trouvé 46,29 0/0 de brome, chiffre théorique pour $C^{11}H^8ON^2Br^2$ 46,50 0/0.

Hydrazone du glucose : Le sucre dissous dans le minimum d'eau a été chauffé avec une solution concentrée d'hydrazine. Après élimination du solvant, il restait un sirop qui séparait l'hydrazone par addition d'éther. Cristallisé dans l'alcool très dilué (à 10 0/0), le produit fondait constamment entre 158-159°. Analyse : Trouvé 37,86 0/0 de brome, la théorie veut 37,35 0/0 pour $C^{12}H^{16}O^5N^2Br^2$.

Hydrazone du rhamnose : Préparation comme ci-dessus, avec cette différence, toutefois, que le produit se séparait déjà au cours de l'ébullition. P. de F. 195-196°. Analyse : Trouvé 38,59 0/0 de brome, calculé pour $C^{12}H^{16}O^4N^2Br^2$ 38,79 0/0.

Hydrazone du galactose : Elle a été préparée comme le dérivé du glucose. Cristallisée dans l'éther acétique, elle présentait le P. de F. constant de 172°. Analyse : Trouvé 37,42 0/0 de brome, calculé pour $C^{12}H^{16}O^5N^2Br^2$ 37,35 0/0.

En ce qui concerne les osazones, nous n'avons préparé que celles du glucose et du galactose. Comme elles ne cristallisaient que difficilement, nous ne les avons pas étudiées.

Dibromo-2.3-phénylhydrazine.

Le corps ne se trouve pas dans la littérature. Nous l'avons préparé en partant de l'*o*-nitraniline. Cette dernière a été traitée suivant le procédé Hollemann, c'est-à-dire sulfonée en monosulfo, puis bromée (en ortho par rapport au groupe NH^2), et enfin désulfonée en 2.6-nitrobromoaniline. Cette base a été transformée, par le pro-

cédé Sandmeyer, en 2.3-dibromonitrobenzène, et réduit en aniline correspondante :

NH^2, NO^2 → NH^2, NO^2, SO^3H → NH^2, Br, NO^2, SO^3H →

NH^2, Br, NO^2 → Br, Br, NO^2 → Br, Br, NH^2

Pour obtenir la nouvelle hydrazine, nous avons traité la 2.3-dibromoaniline de la manière habituelle (transformation en diazoïque et réduction par $SnCl^2$).

L'hydrazine ainsi formée fond à 112° (après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole). Analyse :

	C 0/0	H 0/0	N 0/0	Br 0/0
Trouvé....................	27.21	2.35	10.62	60.48
Calculé pour $C^6H^6N^2Br^2$.....	27.08	2.28	10.54	60.11

Quant aux dérivés, nous n'avons préparé jusqu'ici que l'hydrazone d'acétone et celle de benzaldéhyde.

Le dérivé acétonique cristallise lorsqu'on évapore une solution acétonique de la base. Analyse : Trouvé 52,32 0/0 de brome, calculé pour $C^9H^{10}N^2Br^2$ 52,23 0/0.

Le dérivé benzaldéhydique se sépare en cristaux après mélange de ses composants. Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 106°. Sa teneur en brome est en bon accord avec la valeur théorique (trouvé 45,66 0/0, calculé 45.15 0/0).

Nous avons également pu obtenir l'osazone du glucose et celle du galactose, mais leur purification est onéreuse.

Dibromo-2.6-phénylhydrazine.

C'est encore une hydrazine nouvelle, et nous l'avons obtenu par le procédé courant en partant de la 2.6-dibromoaniline. Pour préparer cette dernière, nous avons traité l'acide sulfanilique suivant les indications de Heinichen (*Ann. Chem.*, t. **253**, p. 268) :

NH^2, SO^3H → NH^2, Br, Br, SO^3H → NH^2, Br, Br

Transformation de la 2.6-dibromoaniline en la 2.6-dibromophénylhydrazine : 25 gr. de base ont été dissous dans 30 cc. d'acide sul-

furique concentré, et la solution a été versée dans 200 cc. de HCl concentré, fortement refroidi. Après diazotation, on a réduit au moyen de $SnCl^2$, etc. La solution éthérée saturée a été desséchée par KOH, évaporée à moitié et refroidie à — 15°. Elle séparait, dans ces conditions, l'hydrazine pure à l'état de lamelles blanches fondant constamment à 110°. Analyse :

	C 0/0	H 0/0	N 0/0	Br 0/0
Trouvé..........	26.91	2.42	10.45	60.22
Calculé..........	27.08	2.28	10.54	60.11

Parmi les hydrazones, nous ne décrirons que les dérivés benzaldéhydique et furfurolique. Le dérivé acétonique est huileux et ne présente aucune tendance à cristalliser.

Dérivé benzaldéhydique : Il se sépare huileux après mélange de ses composants, et, au bout de quelques jours, se prend en une masse cristalline. Très soluble dans les solvants habituels, il s'en sépare à l'état d'huile. Aussi n'a-t-il pu être purifié que par lavage à l'éther de pétrole sur porcelaine dégourdie. P. de F. 51-52°. Analyse : Trouvé 45,25 0/0 de brome, calculé pour $C^{13}H^{10}N^2Br^2$ 45,15 0/0.

Le corps est peu stable, déjà au bout de quelques jours, il se convertit en goudrons.

Dérivé furfurolique : Huileux d'abord, il cristallise en quelques jours. Lavé à l'eau, desséché sur de la porcelaine dégourdie, puis lavé de nouveau à l'éther de pétrole, il forme des cristaux fondant à 62°, dont l'analyse confirme la composition prévue $C^{11}H^8ON^2Br^2$ (trouvé 46,43 0/0 de brome, calculé 46,50 0/0). A la différence du dérivé benzaldéhydique, cette hydrazone est stable.

Dans le groupe des sucres, nous n'avons fait jusqu'ici que quelques essais. Ce qui nous a frappé, c'est que le galactose n'est pas précipité par la dibromo-2.6-phénylhydrazine. On aurait pu, en effet, s'attendre au contraire, étant donné que les autres phénylhydrazines substituées en ortho, c'est-à-dire les corps :

$NH.NH^2$ — NO^2 $NH.NH^2$ — CH^3 $NH.NH^2$ — Br

$NH.NH^2$ — I $NH.NH^2$ — Br, Br $NH.NH^2$ — Br, Br

le précipitent, en solution faiblement acétique, d'une façon plus ou moins quantitative. (Monographie de van der Haar, et thèses de Mlle Koppova et MM. Ullik et Ettel).

Les osazones dérivées de la dibromo-2.6-phénylhydrazine paraissent se former assez difficilement. Les essais faits avec le

glucose et le galactose ne nous ont fourni que des goudrons renfermant de la dibromoaniline et d'autres produits de décomposition.

p-Bromo-méthylphénylhydrazine.

Le fait que la méthylphénylhydrazine est un excellent précipitant du galactose, nous a conduit à essayer si l'introduction d'un atome de brome dans le noyau de cette hydrazine secondaire serait susceptible d'augmenter l'insolubilité de la galactose-hydrazone correspondante. A cet effet, nous avons réalisé d'abord la bromuration directe de la méthylphénylhydrazine.

Bromuration de la méthylphénylhydrazine.

Nous avons opéré en milieu chlorhydrique, comme l'avait fait Michaelis dans la bromuration de la phénylhydrazine ordinaire. Toutefois, la dose de brome a été limitée à 1 molécule, étant donné qu'il ne peut pas se produire d'oxydation du groupe hydrazinique en sel diazoïque, comme c'est le cas pour la phénylhydrazine.

A 50 gr. de méthylphénylhydrazine, dissoute dans 500 gr. de HCl concentré et entourée d'un mélange réfrigérant (glace + NaCl), on ajoutait goutte à goutte 65 gr. de brome dissous dans le volume juste nécessaire de HCl concentré. Le chlorhydrate du produit formé a été décomposé par NaOH, et la base libre épuisée à l'éther. Desséchée au moyen de la potasse solide et refroidie à — 15°, la solution dépose des cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 33°.

Le dosage du brome a montré qu'il s'agit d'un dérivé monobromé (trouvé 39,85 0/0 de brome, théorie pour $C^6H^4Br.NCH^3.NH^2$ 39,75 0/0).

Les eaux-mères pétroléthérées donnaient, par addition de HCl, une nouvelle portion de chlorhydrate de méthylphénylhydrazine bromée. Une autre quantité de ce sel se laisse extraire des eaux-mères chlorhydriques obtenues dans la bromuration de la méthylphénylhydrazine. A cet effet, on traite à froid par $SnCl^2$, on alcalinise par NaOH, et épuise à l'éther. Après évaporation du dissolvant, il reste une huile de laquelle l'acide chlorhydrique concentré sépare du chlorhydrate de méthylphénylhydrazine bromée.

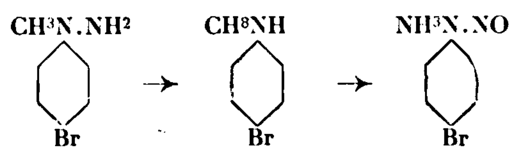
Il s'agissait maintenant de fixer la constitution de notre méthylphénylhydrazine monobromée, c'est-à-dire d'établir la position qu'occupe le brome sur le noyau benzénique. Michaelis avait obtenu, en bromurant la phénylhydrazine dans des conditions analogues, le dérivé parabromé, ce qui laissait prévoir la même position dans notre cas. Malgré cette vraisemblance, nous avons jugé nécessaire de fournir des preuves directes de la position para du brome de notre produit. L'une de ces preuves consistait à préparer notre hydrazine bromée à partir de la *p*-bromoaniline en la méthylant, en nitrosant l'amine secondaire obtenue, et en réduisant

le dérivé nitrosé par Zn + $C^2H^4O^2$:

NH^2 → CH^3NH → $CH^3N.NO$ → $CH^3N.NH^2$

Br Br Br Br

La seconde preuve était basée sur la transformation de notre hydrazine (par réduction au moyen de Zn + HCl) en l'aniline bromée correspondante. Cette dernière s'est montrée identique à la *p*-bromo-monométhylaniline, car elle donnait, sous l'action de HNO^2, son dérivé nitrosé, très caractéristique :



1re preuve. — La méthylation de la *p*-bromoaniline a été d'abord réalisée au moyen du procédé à la formaldéhyde : 100 gr. de *p*-bromoaniline finement pulvérisée ont été agités avec 55 gr. de formaline à 30 0/0 et 10 gr. de NaOH à 35 0/0, et cela jusqu'à formation d'un produit résineux. Ce dernier a été réduit de la façon suivante : On le chauffait à 60-70° avec 150 gr. de poudre de zinc en agitant constamment, et en ajoutant une solution de 75 gr. de NaOH dans 200 cc. d'eau. Après addition de la totalité de la soude, on continuait de chauffer pendant 8 heures, sans cesser d'agiter. Les produits volatils avec la vapeur d'eau ont été éliminés par entraînement, et le résidu non volatil a été soumis à une nouvelle réduction (opérée comme ci-dessus). Les distillats résultant de l'entraînement à la vapeur d'eau ont été réunis et épuisés à l'éther en présence de sel marin. Desséchée par KOH et distillée, la solution éthérée abandonnait 50 gr. environ d'une huile formée par un mélange de *p*-bromoaniline monométhylée et de *p*-bromoaniline non attaquée.

La présence de *p*-bromoaniline méthylée a été mise en évidence par transformation en la nitrosamine correspondante : à 50 gr. de l'huile dissoute dans 70 cc. de HCl concentré et additionnée de glace râpée, on ajoutait une solution de 20 gr. de $NaNO^2$ dans 50 cc. d'eau glacée. L'huile séparée a été épuisée avec de l'éther, et, après écartement du dissolvant, purifiée par entraînement à la vapeur d'eau. Le produit huileux ainsi formé se prenait bientôt, et donnait à la cristallisation dans l'alcool un produit pur fondant à 78°. C'est le dérivé nitrosé de la *p*-bromo-méthylaniline, pour lequel Wurster indique 74° comme point de fusion. L'analyse confirme, elle aussi, cette identité : Trouvé 37,25 0/0 de brome, calculé pour $C^7H^7ON^2Br$ 37,17 0/0.

La méthylation de la *p*-bromoaniline au moyen du sulfate de méthyle a donné la même méthylaniline parabromée :

A 86 gr. de *p*-bromoaniline dissous dans 200 cc. de benzène, on a fait tomber 68 gr. de sulfate de méthyle étendu du double volume de benzène. Après addition de 250 cc. d'eau, écartement du benzène au bain-marie et addition d'un excès de NaOH, on obtient un produit huileux renfermant de la *p*-bromoaniline méthylée à côté de la bromaniline inaltérée. La majeure partie de cette dernière a été éliminée en dissolvant l'huile dans HCl concentré et en refroidissant, ce qui a fourni un précipité abondant de chlorhydrate de *p*-bromoaniline. Au filtrat chlorhydrique, on ajoutait une solution diluée de $NaNO^2$ jusqu'à dégagement net de vapeurs rutilantes. Le précipité obtenu a donné, par cristallisation dans l'alcool, 0.2 gr. de nitrosamine pure de P. de F. 74°. La teneur en brome était d'accord avec le chiffre théorique (trouvé 37,58 0/0 de brome, calculé pour $C^7H^7ON^2Br$ 37,17 0/0).

Préparation de la p-bromo-méthylphénylnitrosamine par l'action de HNO^2 sur la diméthylaniline p-bromée.

Cette réaction, dans laquelle l'acide azoteux détermine le départ de l'un des groupes méthyle, fut étudiée, il y a bien longtemps déjà, par Wurster (*D. ch. G.*, t. **12**, p. 1819). L'auteur obtient principalement deux dérivés, à savoir la *p*-nitrodiméthylaniline (par substitution d'un groupe nitré au brome), et le nitroso de la *p*-bromo-monométhylaniline (par élimination de 1 groupe méthyle). L'auteur n'indique toutefois pas les conditions dans lesquelles il a opéré, de sorte que nous avons été obligés d'établir, nous-mêmes, comment il faut procéder pour obtenir la nitrosamine avec un rendement satisfaisant. Disons que c'est surtout la température que nous faisions varier.

Essai I (à basse température). A une solution de 10 gr. de diméthylaniline *p*-bromée dans 20 gr. de HCl concentré, nous ajoutions, goutte à goutte, une solution étendue de $NaNO^2$ tant qu'il se formait un précipité. Ce dernier a été repris dans HCl (il restait très peu de matière insoluble), après quoi on ajoutait de l'eau à la solution tant qu'elle fournissait un précipité jaune. La cristallisation, dans l'alcool, de ce précipité a donné de beaux cristaux jaune citron, fondant à 163°, identiques à la diméthylaniline *p*-nitrée. La nitrosamine de la *p*-bromo-méthylaniline ne s'est donc pas formée en proportion appréciable.

Essai II (à la température du laboratoire). On a procédé comme ci-dessus, sans toutefois refroidir. L'addition de $NaNO^2$ a été arrêtée au moment où le produit commençait à se résinifier. Par traitement du produit à l'acide chlorhydrique concentré, nous avons obtenu : 1° une portion insoluble dans HCl; 2° une solution chlorhydrique. La première a été cristallisée dans l'alcool, et nous a donné les aiguilles caractéristiques de *p*-bromométhylaniline nitrosée (P. de F. 72-74°). Ce résultat fait voir que la chaleur favorise le départ du méthyle.

La solution chlorhydrique, additionnée d'un excès d'eau, a séparé un précipité qui, après une cristallisation dans l'alcool, a

fourni de la *p*-nitrodiméthylaniline (moins pure, toutefois, que dans l'essai I).

Essai III (à température élevée et en présence de HCl concentré). Dans une solution renfermant 10 gr. de *p*-bromodiméthylaniline dans 80 gr. de HCl concentré et chauffée à 60°, on a fait couler un excès de $NaNO^2$ en solution concentrée (1). En séparant les produits de réaction au moyen de HCl concentré, on obtient, comme ci-dessus, d'une part le dérivé nitrosé de la *p*-bromométhylaniline, et de l'autre la *p*-nitrodiméthylaniline (très impure, celle-ci).

Les rendements observés dans la scission par HNO^2 ne sont pas satisfaisants. Ils atteignaient rarement 25 0/0 du rendement théorique, quelquefois, ils ne se chiffraient qu'à 10 0/0. En tout, nous avons opéré sur 240 gr. de diméthylaniline, et nous avons obtenu 50 gr. de nitrosamine très pure (P. de F. 76°).

Préparation de la p-bromo-méthylphénylnitrosamine au départ de la monométhylaniline.

Nous l'avons effectuée par deux voies différentes, à savoir : 1° par bromuration de la monométhylaniline et nitrosation ultérieure ; 2° par nitrosation de l'amine secondaire suivie d'une bromuration.

Pour bromurer la méthylaniline, nous avons fait agir le brome en présence d'acide acétique anhydre en suivant les indications de Zincke (*Ann. Chem.*, t. **338**, p. 125). Le produit obtenu est loin d'être pur. Le fait ressort du rendement observé dans la nitrosation : 125 gr. du produit de bromuration, dissous dans 250 gr. de HCl concentré, ont été nitrosés en ajoutant lentement et à la température ordinaire une solution de 52 gr. de $NaNO^2$ dans 100 cc. d'eau. Il a fallu arrêter l'affusion avant la consommation totale de $NaNO^2$, car le produit perdait son aspect cristallin, et se souillait d'une matière liquide. Cristallisé dans l'alcool, il a fourni de la bromo-méthylphénylnitrosamine pure fondant à 72°. Analyse : Trouvé 36,93 0/0 de brome, théorie pour $C^7H^7ON^2Br^2$ 37,17 0/0.

Voici maintenant la préparation par la voie de nitrosation avec bromuration ultérieure. La nitrosation a été effectuée suivant le procédé habituel (voir Beilstein), la bromuration du dérivé nitrosé de la façon suivante : Dans une solution fortement refroidie de 34 gr. de méthylphénylnitrosamine dans 340 gr. d'acide acétique anhydre, on a versé, goutte à goutte, une solution de 40 gr. de brome dans 200 gr. de même dissolvant. Le liquide devenait épais, et il a fallu l'étendre par une nouvelle dose de dissolvant. Après introduction de la totalité du brome, on a ramené, par de l'eau, à 2 l., et neutralisé avec Na^2CO^3. Le produit obtenu a été privé des impuretés huileuses par essorage et expression, puis purifié par cristallisation dans l'alcool dilué. Le rendement en méthylphénylnitrosamine pure (P. de F. 74°) était de 24 gr. (le rendement théorique serait 54 gr.). La teneur en

(1) Tant que l'azotite n'est pas en excès, on observe nettement une odeur d'aldéhyde formique, certainement due à l'oxydation du méthyle détaché.

brome était d'accord avec la valeur théorique (trouvé 37,28 0/0 de brome, calculé pour $C^7H^7ON^2Br$ 37,17 0/0).

Dans la portion huileuse (huile mère A), nous avons recherché la présence éventuelle d'isomères, comme il sera montré plus loin.

Préparation de la p-bromo-méthylphénylhydrazine par réduction de la p-bromo-méthylphénylnitrosamine.

A de petites modifications près, elle a été effectuée suivant le manuel opératoire préconisé par E. Fischer pour la transformation des nitrosamines en hydrazines secondaires : 75 gr. de nitrosamine ont été mis en solution par 750 cc. d'alcool à 96 0/0, puis additionnés de 300 cc. d'acide acétique à 80 0/0 et légèrement chauffés. La solution a été versée, lentement et en agitant, dans 450 cc. d'alcool et 1500 cc. d'eau. En entourant le vase de glace, on maintenait la température constamment au-dessus de 20°. Après une heure, on a écarté la glace, et on a continué d'agiter le liquide réactionnel pendant plusieurs heures à la température ordinaire. Puis on l'a porté à ébullition, passé au filtre à vide et alcalinisé par NaOH jusqu'à dissolution presque totale de l'hydrate de zinc. L'hydrazine libérée a été épuisée à l'éther, et l'éther chassé par distillation. Le produit brut a été purifié par l'intermédiaire de son chlorhydrate (il suffit d'ajouter le double poids de HCl concentré et de refroidir (1).

Mise en liberté et cristallisée au moyen de l'éther de pétrole, la *p*-bromométhylphénylhydrazine forme des aiguilles blanches fondant à 33°. Analyse : Trouvé 39,89 0/0 de brome, calculé pour $C^7H^9N^2Br$ 37,75 0/0.

Dérivés de la p-bromo-méthylphénylhydrazine.

Hydrazone de la benzaldéhyde : Nous l'avons préparée d'une part avec la base obtenue par bromuration de la méthylphénylhydrazine (produit A), d'autre part avec celle qui résulte de la réduction de la méthylphénylnitrosamine *p*-bromée (produit B). Cristallisée dans l'alcool, elle forme des aiguilles jaune citron clair fondant de 106° à 107°. Voici l'analyse du corps :

	C 0/0	H 0/0	N 0/0	Br 0/0
Trouvé pour le produit A	58.30	4.30	9.69	27.68
— — B	58.21	4.30	9.85	27.85
Chiffre théorique pour $C^{14}H^{13}N^2Br$	58.12	4.51	9.69	27.65

Quant à l'hydrazone de l'acétone, nous nous bornons à dire qu'elle est huileuse et extrêmement instable.

Osazone du fructose : Ce dérivé offrait un intérêt particulier ; il s'agissait, en effet, de constater s'il présente, dans la recherche du fructose, un avantage sur la méthylphénylhydrazine ordinaire.

(1) L'eau-mère chlorhydrique contient à côté de ce chlorhydrate le chlorhydrate de *p*-bromo-monométhylaniline.

Voici comment on procédait pour l'obtenir : 2,7 gr. de sucre dissous dans très peu d'eau ont été additionnés d'un mélange de 10 gr. de chlorhydrate de *p*-bromo-méthylphénylhydrazine, 5 gr. d'acétate de sodium cristallisé, 3 cc. d'acide acétique anhydre, et 30 cc. d'eau. Le tout a été plongé, pour une minute, dans de l'eau bouillante, puis abandonné à la température ordinaire pendant plusieurs jours. L'osazone formée a été purifiée par des cristallisations réitérées dans l'alcool à 50 0/0, et des lavages à l'éther de pétrole sur porcelaine dégourdie. Elle formait alors de longues aiguilles jaune d'or, fondant constamment à 153°. Analyse : Trouvé 29,49 0/0 de brome, calculé pour $C^{20}H^{24}O^{4}N^{4}Br^{2}$ 29,38 0/0.

Autre preuve de la position para du brome introduit dans la méthylphénylhydrazine par bromuration directe.

Les eaux-mères chlorhydriques obtenues dans la bromuration directe de la méthylphénylhydrazine pourraient contenir les bases suivantes : la méthylphénylhydrazine, la *p*-bromo-méthylphénylhydrazine, l'*o*-bromo-méthylphénylhydrazine, la dibromo-2.4-méthylphénylhydrazine. Nous les avons réduites par de la poudre de zinc, et nous avons obtenu 25 gr. d'un produit huileux. Ce dernier pouvait être constitué par la méthylaniline et ses dérivés bromés. Pour constater la *p*-bromo-méthylaniline et l'éliminer en même temps, nous avons traité l'huile par $NaNO^{2} + HCl$: 25 gr. de l'huile dissous dans 40 gr. de HCl concentré et additionnés de glace, ont été nitrosés par 12 gr. de $NaNO^{2}$. Le produit a été épuisé à l'éther, et, après écartement de ce solvant, distillé à la vapeur d'eau, ce qui donnait d'abord une huile (B), puis un corps cristallin. La cristallisation dans l'alcool du produit ainsi purifié a fourni de la *p*-bromo-méthylphénylnitrosamine pure, fondant à 74°. Ce résultat, lié au fait qu'il n'a pas été trouvé, dans les eaux-mères, d'autres produits bromés, montre une fois de plus, que dans la bromuration directe de la méthylphénylhydrazine le brome se rend en para.

Recherche des isomères de la p-bromo-méthylphénylhydrazine et de la p-bromo-méthylphénylnitrosamine.

Nous avons tâché de constater la présence éventuelle d'ortho-bromo-méthylphénylnitrosamine dans les produits huileux A et B mentionnés plus haut.

Pour cela, nous avons utilisé le fait que les dérivés N-nitrosés d'amines secondaires aromatiques subissent, en présence d'une solution de HCl dans l'alcool éthéré, une transposition en dérivés para-nitrosés seulement alors que leur position para est libre. On pourrait donc s'attendre à une réaction positive seulement dans le cas de l'ortho-bromométhylphénylnitrosamine, non pas avec la para-bromo-méthylphénylnitrosamine.

Nous avons effectué une série d'essais comparatifs avec la méthylphénylnitrosamine, la *p*-bromo-méthylphénylnitrosamine, l'*o*-bromo-méthylphénylnitrosamine. Cette dernière n'est pas

décrite dans la littérature, et il a fallu la préparer. Voici comment nous avons procédé :

Méthylation de l'ortho-bromoaniline.

A) 35 gr. d'ortho bromoanillne ont été chauffés pendant 5 heures en présence de 30 gr. de sulfate de méthyle et 200 gr. de benzène. Rendement : 25 gr. de produit brut. B) On a fait bouillir 40 gr. d'*o*-bromoaniline avec 45 gr. de benzènesulfonate de méthyle et 200 cc. de benzène. Durée de chauffe : 6 heures. Rendement : 35 gr. de produit brut.

La *nitrosation* de l'*o*-bromo-méthylaniline a été effectuée de la manière habituelle en milieu chlorhydrique, et le nitroso brut a été purifié par distillation à la vapeur d'eau.

Dans les essais comparatifs visant à la transposition, nous opérions comme suit : On abandonnait 1 cc. (ou 1 gr.) de nitrosamine essayée en présence de 3 cc. d'éther anhydre et 3 cc. d'alcool saturé de HCl gazeux. La méthylphénylnitrosamine *p*-bromée ne fournissait aucun produit cristallisé (pas même au bout de 48 h.) et se laissait récupérer en totalité. La méthylphénylnitrosamine non bromée donnait des cristaux de chlorhydrate de *p*-nitroso-méthylaniline. La méthylphénylnitrosamine *o*-bromée a séparé des cristaux qui, après traitement par une solution concentrée de K^2CO^3 et épuisement au benzène, fournissaient des cristaux vert bleu P. de F. 87°. C'était l'*o*-bromo-méthylaniline non encore pure, car l'analyse y a révélé 35,60 0/0 de brome, alors que la théorie pour $C^7H^7ON^2Br$ en demande 37,17 0/0.

Après ces essais d'information, nous avons appliqué le traitement ci-dessus aux huiles A et B mentionnées plus haut. Il n'a jamais donné de dérivé nitrosé d'ortho-bromométhylaniline, ce qui prouve l'absence d'isomère orthobromé dans les produits issus de la bromuration directe de la méthylphénylhydrazine d'une part, et de la méthylphénylnitrosamine de l'autre.

L'huile B n'a fourni que la nitroso-monométhylaniline ordinaire, ce qui fait voir que la bromuration de la méthylphénylhydrazine est accompagnée de réactions secondaires.

(Laboratoire de Chimie organique à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie).)

N° 98. — Sur les constituants acides de la gemme de pin d'Alep. I. Les acides α et β-alépiques; par M. G. DUPONT.

(17.4.1924.)

Les résines de conifères (gemmes) sont, on le sait, constituées par une dissolution de produits acides cristallisables, dans un solvant volatil l'essence de térébenthine. La gemme, telle qu'elle est récoltée sur l'arbre, se présente sous l'aspect d'un miel duquel,

par essorage ou par expression, on peut retirer une bonne partie des constituants acides cristallisés.

C'est là le *galipot* que nous distinguerons de la *colophane*, résidu fixe obtenu en entraînant par la vapeur d'eau, vers 150°, l'essence contenue dans la gemme.

La *colophane* diffère du galipot par le fait qu'une partie des constituants acides de ce dernier (acides térébenthéniques) (1) ont subi, sous l'action de la chaleur, une transformation plus ou moins complète donnant naissance à de nouveaux acides (acides colophaniques).

Dans une note précédente (2), faite en collaboration avec M. Uzac, nous avons montré que toutes les colophanes étudiées par nous (colophanes provenant de variétés très diverses de pins) contenaient, ou du moins donnaient naissance par isomérisation chlorhydrique, à un seul et même *acide abiétique* lévogyre qui constitue la grosse fraction du produit ultime d'isomérisation de la colophane.

Cette simplicité et cette communauté de composition existent-elles dans les galipots primitifs ?

Nos connaissances sur les constituants acides des divers galipots sont très peu avancées. Jusqu'à ce jour, on n'a isolé à l'état pur que deux acides térébenthéniques bien définis, les acides *dextro-pimarique* et *lévo-pimarique* extraits par Vesterberg (3) du galipot de pin maritime. Vesterberg a montré, d'autre part, que ce galipot contenait d'autres acides térébenthéniques (désignés par Köhler sous le nom d'acides sapiniques) se distinguant des précédents par la grande solubilité des sels de soude dans l'eau, mais ces constituants n'ont pu être isolés.

Nous avons, dans un mémoire précédent (4), repris l'étude de ce galipot de pin maritime et montré qu'il comportait, en gros, un tiers environ d'acide pimarique (formé de 65 0/0 de lévopimarique et 35 0/0 de dextropimarique) et deux tiers d'acides sapiniques que nous n'avons pu, nous non plus, isoler, mais qui semblent comporter deux constituants.

Nous avons cherché à comparer cette composition à celles d'autres gemmes. Le travail présent se rapporte à l'étude du *galipot d'Alep* qui paraît, au prime abord, devoir posséder la composition la plus simple. Nous savons, en effet, que l'essence de térébenthine d'Alep ne comporte pratiquement qu'un seul constituant : le pinène. On a lieu d'espérer que cette simplicité se retrouvera dans la composition du galipot.

Nous allons voir, qu'en effet, ce galipot est de composition relativement simple mais d'une étude très délicate (5).

(1) Suivant les dénominations données par Duffour, *Soc. des Sc. de Bordeaux*, P. V., 1919, p. 87.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 894.
(3) *Mon. Scient.*, t. **18**, p. 443; t. **20**, p. 520.
(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 718.
(5) Reutter, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1912, t. **6**, p. 497, a déjà étudié les acides de la résine de pin d'Alep, mais cette étude, exécutée suivant

Extraction du galipot du pin d'Alep.

La gemme du pin d'Alep étudiée, par nous, provenait d'Espagne. Cette gemme avait été récoltée spécialement pour notre étude et nous avons, pour plus de sécurité, contrôlé sa pureté par l'étude de l'essence de térébenthine contenue, essence qui s'est montrée, par son pouvoir rotatoire et l'absence absolue de nopinène, exempte de toute autre essence de térébenthine.

Le galipot a été séparé à la presse de la partie liquide de la gemme. On a ainsi finalement obtenu, dans une expérience, à partir de 11^{kgs},150 de gemme :

Partie liquide....................	4^{kil},100
Galipot sec	6^{kil},910

Essais préalables.

Nous avons tout d'abord soumis ce galipot aux traitements qui, dans le cas du galipot de pin maritime, nous avait conduit à la séparation des constituants.

Au prime abord, les résultats sont très favorables : dès la 2e cristallisation dans l'acétone, on obtient de grandes lamelles cristallines nettement formées, mais si l'on soumet le produit à de nouvelles cristallisations, son pouvoir rotatoire varie d'une cristallisation à l'autre, tantôt, il s'élève et tantôt il s'abaisse. On obtient finalement une rotation constante, voisine de 100° (pour la raie jaune du mercure). *Mais on constate que le produit obtenu n'est autre que de l'acide abiétique.* La présence de cet acide est attribuable à une isomérisation des constituants primitifs du galipot.

Pour obtenir une séparation satisfaisante des constituants du galipot d'Alep, il est donc nécessaire d'éviter cette isomérisation en opérant complètement à froid.

Séparation par dissolution et précipitation fractionnée par l'eau.

Nous avons donc opéré le fractionnement en dissolvant le galipot à froid dans le minimum possible d'alcool à 96° et en provoquant des précipitations successives par l'eau. Dans chaque cas, pour réduire l'oxydation, nos solutions alcooliques étaient additionnées d'une petite quantité d'hydroquinone.

Les divers précipités obtenus ont été séchés dans le vide sec, étudiés, puis soumis à un nouveau traitement. Nous avons ainsi obtenu le fractionnement indiqué dans le tableau I.

Les pouvoirs rotatoires des diverses fractions restent très voisins, on ne peut donc suivre, par l'étude de l'activité optique, la séparation.

Le produit a l'air pratiquement homogène.

la méthode de Tschirch, n'a conduit ici, comme dans l'étude de toutes les autres résines, à aucun dérivé chimiquement ni physiquement défini.

TABLEAU I.

Fractionnement de $1^{kil},650$ de galipot d'Alep dissous à 35° dans $3^{lit},150$ d'alcool à 95°, par précipitations successives :

1er fractionnement		2e fractionnement					
				Fractions obtenues			
Opérations	Produits solides obtenus	Opérations		Nos	Poids	Pouvoirs rotatoires	Minimas d'isomération $[\alpha]_J$
Pptation à 10°.	A_0.. Poids..... 207gr $[\alpha]_J$ (1) = — 61°55 $[\alpha]_V$ = — 72,50	Redissol. dans 750cc alcool. Filtration.	Pptation par 37cc eau.	A_1	81gr	$[\alpha]_J$ = — 66°0 $[\alpha]_V$ = — 77,2	— 11,2
			+ 37cc	A_2	41	$[\alpha]_J$ = — 63,5 $[\alpha]_V$ = — 74,5	
			+ 50	A_3	18	$[\alpha]_J$ = — 63,1 $[\alpha]_V$ = — 73,9	— 16,6
			+ 250	A_4	48	$[\alpha]_J$ = — 53,3 $[\alpha]_V$ = — 62,6	
Pptation par 300gr eau.	B_0.. Poids.... 641gr $[\alpha]_J$ = — 65°65 $[\alpha]_V$ = — 76,40	Redissol. dans 1700cc alcool, Filtration	Add. 85cc eau	B_1	268gr	$[\alpha]_J$ = — 68°7 $[\alpha]_V$ = — 80,5	— 19°6
			+ 85	B_2	156	$[\alpha]_J$ = — 68,8 $[\alpha]_V$ = — 80,5	

			+ 100	B_3	43	$[\alpha]_J = -67,8$ $[\alpha]_V = -71,0$	$-36,4$
			+ 500	B_4	116	$[\alpha]_J$ $-67,5$	
Pplation par 250gr eau.	Solide C_0. Poids. 111gr $[\alpha]_J = -55°5$ $[\alpha]_V = -64,7$ Liquide D_0, poids 356gr, duquel se séparent lentement :	Solide D_1. Poids.. 95gr $[\alpha]_J = -58°4$ $[\alpha]_V = -68,8$	$C_0 + D_1 + E_0$ redissous dans 600cc alcool, puis progressivement reprécipités.	C_1	80gr	$[\alpha]_J$ $-62°6$ $[\alpha]_V$ $-71,0$	$-43°0$
				C_2	116	$[\alpha]_J$ $-62,6$ $[\alpha]_V$ $-71,0$	$-20,0$
		Liquide D_2....... 230gr (Riche en essence).					
Pptation par 500gr eau.	E_0. Poids.. 82gr $[\alpha]_J = -55°9$ $[\alpha]_V = -64,9$			C_3	Riche en essence		
Pptation par 1lit d'eau.	F_0.. Poids.. 23gr $[\alpha]_J = -57°6$ $[\alpha]_V = -67.4$	Recristallisation.		F_1		$\alpha_J = -58°75$	$-24°7$

(1) α_J, α_V représentent respectivement les pouvoirs rotatoires, en solution alcoolique à 5 0/0, pour les raies jaune et verte de l'arc au mercure.

Mais si l'on recristaliise rapidement dans l'acétone, en ne chauffant que peu, une fraction quelconque, on obtient des cristaux en général visibles et souvent mesurables. Si l'on étudie ces cristaux au microscope on constate qu'ils sont un mélange de deux formes cristallines nettement différentes : l'une de ces formes, que nous désignerons par forme α-alépique domine dans les fractions de tête ; la 2°, la forme β, dans les fractions de cœur.

Distinction des acides α et β alépiques.

L'acide α alépique peut être retiré, par une cristallisation dans l'acétone, des fractions de tête. Il est caractérisé par des prismes

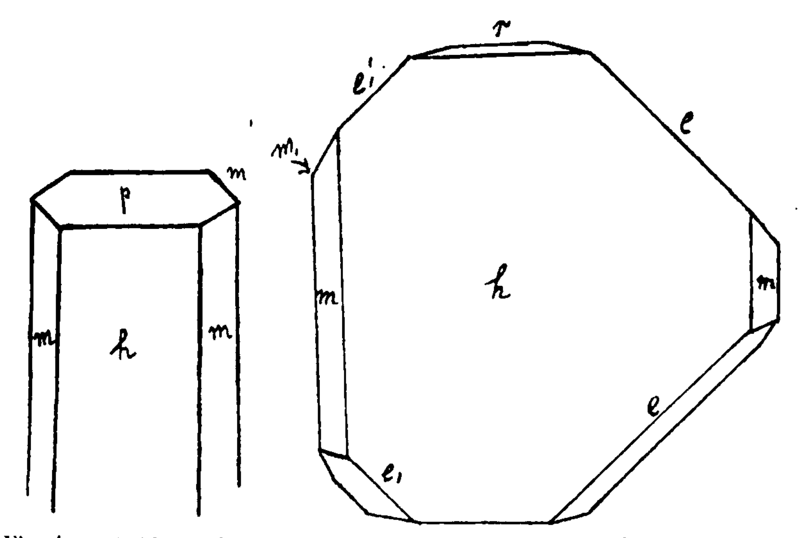


Fig. 1. — Acide α-alépique.
Crist. orthorhomb.
ang. des norm. $mm = 50°22'$

Fig. 2. — Acide β-alépique.
Crist. clinorhomb.
$hm = 47°30'$ $mp = 88°20'$
$hp = 86°27'$ $he' = 71°$ environ

orthorhombiques ayant le faciès ci-dessus (*fig.* 1), dont l'étude cristallographique a été faite par M. Manville (1). Cet acide α alépique a pour propriétés optiques :

$$[\alpha]_J = -66°2$$

$$\frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1,1691$$

$$[\alpha]_V = -77°,4$$

Il fond à 148° en se transformant. Il donne, avec la soude, des savons assez solubles dans l'eau mais précipités par un excès de

(1) *Soc. des Sc. de Bordeaux P. V.*, séance du 8 mai 1924.

Tableau II.

Solubilités des sels de l'acide α-alépique.

Sels de	Aspect	Couleur	Solubilité dans							
			Ether	Alcool	Alcool amylique	Acétate d'amyle	C^6H^6	CCl^4	$CHCl^3$	Essence de térébenthine
Ca	Blanc	Gélatineux	S	s	S	»	s	S	S	s
Mg	Gélatineux	Blanc	S	S	S	»	s	s	s	s
Ag	Blanc	Rougit au jour	I	I	s	»	s	»	s	»
Pb	Gélatineux	Blanc	I	I	s	»	s	»	s	»
Mn	—	—	S Jaune rouge	s	S Blanc	S Blanc	S Blanc	S Rose	S Blanc	S Brun
Co	—	Lilas	S Jaune vert	s	S Violet	S Violet	S Violet	S Vert	S Violet	S Vert jaune
Cu	—	Vert	s	s	S	S	S	S	S	S

S signifie très soluble, s peu soluble, I pratiquement insoluble.

soude. Son dosage alcalimétrique est d'accord avec la formule $C^{20}H^{30}O^2$ (déterminée, d'autre part, par son isomérie avec l'acide abiétique).

Les sels des métaux lourds (obtenus par double décomposition) sont en général très solubles dans les divers solvants organiques (tableau II) :

L'acide β alépique se retire, par cristallisation dans l'acétone, des fractions de cœur, la fraction B_3 par exemple. Il se présente sous forme de *prismes clinorhombiques* (presque orthorhombiques) présentant généralement le faciès ci-dessus (*fig.* 2) et dont les caractères cristallographiques ont été donnés par M. Manville *(loc. cit.)*.

Par chauffage rapide, il fond à 157-159°. Les caractères optiques sont les suivants :

$$[\alpha]_J = -88°2$$

$$[\alpha]_V = -80,3 \quad \frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1,167$$

Donc, le pouvoir rotatoire et la dispersion rotatoire de cet acide sont pratiquement égaux à ceux de l'acide α alépique. L'analyse alcalimétrique indique encore $C^{20}H^{30}O^2$ comme formule de ce corps.

Les sels de soude ne diffèrent pas, non plus, sensiblement, par leurs propriétés de ceux de l'acide alépique. Il en est de même, au moins qualitativement, des propriétés des sels des métaux lourds.

Solubilité des sels de l'acide β-alépique.

Sels de	Aspect	Couleur	Ether	Alcool amylique	Acétate d'amyle	C^6H^6	CCl^4	Ether de pétrole	Essence de térébenthine
Cu...	Gélat.	Vert	S	S	S	S	S	S	S
Mn...	—	Blanc	S			S	S	S	S
Co...	—	Mauve	S	S	S	S	S	S	

En somme, les propriétés des deux acides α et β alépiques sont, au prime abord, identiques; ces acides ne semblent devoir se distinguer que par la forme cristalline.

Cependant nous avons pu trouver un procédé chimique différenciant nettement les deux acides et permettant leur dosage au moins approximatif. Ce procédé est basé sur l'isomérisation de ces acides par l'acide chlorhydrique.

Isomérisation des acides alépiques. — Nous avons précédemment montré (1) que l'acide lévopimarique était susceptible de s'isomériser, en solution alcoolique, sous l'influence de petites quantités d'acide chlorhydrique. Nous avons montré que cette isomérisation

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. 29, p. 726.

conduisait finalement à *l'acide abiétique* de Schulz mais qu'intermédiairement il se transformait en un premier acide, à pouvoir rotatoire nettement inférieur à celui de l'acide abiétique, que nous avons désigné sous le nom d'acide α pimarabiétique. C'est cet acide qui, à son tour, s'isomérisait en donnant de l'acide abiétique.

Les acides α et β alépiques se sont montrés susceptibles de s'isomériser dans les mêmes conditions que l'acide lévopimarique et, comme lui, de donner des stades intermédiaires avant de se transformer en un même stade définitif, l'acide abiétique. Mais, alors que les points de départ (formes α et β) et le produit ultime de transformation (acide abiétique) ont le même pouvoir rotatoire, les stades intermédiaires d'isomérisation diffèrent nettement pour les deux acides, voici (tableau III) les résultats obtenus en suivant dans le tube polarimétrique, l'isomérisation produite par l'addition de 1/50 d'acide chlorhydrique à des solutions à 5 0/0 des deux acides.

TABLEAU III.

Isomérisation des acides alépiques par 1/50 HCl.

Acide α alépique		Acide β alépique	
Durée d'isomérisation	α_J	Durée d'isomérisation	α_J
0min	—66°0	0min	—66°8
13	—41,0	10	—62,2
17	—38,0	16	—60,4
21	—32,2	23	—59,0
32	—27,6	30	—57,8
37	—25,0	36	—56,8
47	—21,4	46	—55,6
1h14	—16,8	1h12	—55,0
1 24	—14,2	1 23	—55,0
1 36	—13,0	1 33	—55,0
1 56	—12,7	1 48	—55,0
2 17	—12,6	2 17	—55,2
2 42	—12,4	2 37	—55,6
3	—12,4	3	—55,8
4 15	—14,6	4 15	—57,2
18 25	—39,0	18 25	—69,8
27 30	—49,0	27 30	—73,2
44	—66,6	44	—79,6
48	—65,2	48	—80,0
80 25	—84,2	80 25	—85,0
86 25	—84,4	86 25	—86,0

On voit que, alors que l'acide α alépique subit, par isomérisation, une chute considérable de pouvoir rotatoire, l'acide β ne subit qu'une chute beaucoup moindre. Nous verrons d'ailleurs ultérieurement que cette chute est attribuable à une certaine quantité d'acide α alépique contenu et que, par isomérisation, ce que nous appelons ici acide β alépique, doit simplement se tranformer en acide abiétique. Admettons-le pour l'instant.

Le produit final de l'opération est le même car, des solutions alcooliques finales, par addition d'eau, nous avions pu isoler l'acide α abiétique (acide abiétique de Schulz) caractérisé par sa forme cristalline, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_J = -104^\circ$ et son point de fusion : 173°.

Par conséquent, nous avons pour l'acide α alépique et l'acide β alépique, une inversion sous l'influence de l'acide chlorhydrique, inversion qui peut se formuler :

Acide α alépique → acide alépabiétique ↘ acide α abiétique
Acide β alépique ——————————————— ↗

Nous reviendrons ultérieurement sur l'étude de cet acide alépabiétique, mais pour le moment il nous suffit de caractériser leur différence, par le minimum obtenu sur la courbe d'isomérisation de l'acide α alépique. Pour l'acide α alépique le plus pur, ce minimum a été trouvé égal à — 10°,50.

Pour l'acide β alépique nous pouvons admettre qu'à l'état pur il subit seulement une lente isomérisation directe en acide abiétique.

Ce procédé d'isomérisation va nous permettre de caractériser chimiquement et de doser (au moins grossièrement) les acides α et β alépiques dans les fractions précédemment séparées.

Nous avons, en effet, soumis chacune de ces fractions à l'isomérisation chlorhydrique et noté les valeurs minimas obtenues. Ces valeurs ont été portées dans la colonne droite du tableau I.

Les chiffres obtenus sont extrêmement significatifs. Alors que les pouvoirs rotatoires des fractions ne varient que peu et sans aucun ordre, on voit les minimas partir d'une valeur faible (– 11°,2) montrant que ces fractions de tête sont de l'acide α alépique presque pur, puis ils croissent jusque vers les fractions C_1, riches en acide β alépique et décroissent ensuite. La décroissance des minimas dans les produits de queue est liée à un accroissement, constatable au microscope, de la proportion de l'acide α alépique.

Analyse du galipot d'Alep.

Nous pouvons, sur ce qui précède, baser un procédé nous permettant, au moins en 1re approximation, de déterminer la composition du galipot d'Alep. L'étude au microscope des produits nous montre que, la partie solide de ce galipot peut être regardée comme à peu près exclusivement constituée des deux acides α et β alépiques.

On peut admettre, en première approximation que, dans le temps nécessaire à l'obtention du minimum de pouvoir rotatoire de l'acide α alépique, celui de l'acide β alépique, qui croît, on le sait, très lentement, n'a pas sensiblement varié. Par suite, si l'on désigne par α_1 le minimum correspondant à l'acide α alépique et α_2 le pouvoir rotatoire fixe de l'acide β si, dans une fraction quelconque, le pouvoir rotatoire de minimum obtenu est α et si x est la proportion d'acide α-alépique contenue, on doit avoir, d'après la règle de Biot :

$$\alpha = x\alpha_1 + (1 - x)\alpha_2$$

d'où :

$$x = \frac{\alpha_2 - \alpha}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

relation dans laquelle :

$$\alpha_1 = -19°50$$
$$\alpha_2 = -67°$$

Nous trouvons ainsi :

Fractions	α	x
A_1	— 11,2	0,99
A_3	— 16,6	0,89
B_1	— 19,6	0,84
B_3	— 36,4	0,94
C_1	— 43,0	0,42
C_2	— 20,0	0,83

Si donc, on admet, pour les fractions intermédiaires (non étudiées par isomérisation) des teneurs intermédiaires, on arrive aux proportions suivantes en rejetant les fractions de queues souillées d'essence de térébenthine et de produits d'oxydation :

Fractions	Poids	x	Poids d'acide α	Poids d'acide β
A_1	81gr	0,99	80gr	1gr
A_2	41	0,94	39	2
A_3	18	0,89	16	2
A_4	48	0,86	41	17
B_1	268	0,84	226	42
B_2	156	0,70	109	47
B_3	43	0,54	23	20
B_4	116	0,48	56	60
C_1	80	0,42	33	47
C_2	116	0,83	96	20
Totaux			719	248

Le galipot d'Alep contient donc environ 3/4 d'acide α alépique, 1/4 d'acide β alépique.

Fait à l'Institut du Pin (Recherches agronomiques), le 15 avril 1924

N° 99. — Sur les constituants acides de la gemme d'Alep. II. Un seul de ces constituants, l'acide α-alépique, est un acide térébenthénique primaire; par **MM. G. DUPONT** et **L. DESALBRES.**

(17.4.1924.)

Dans la note précédente, l'un de nous a montré que le galipot extrait de la gemme d'Alep contenait deux constituants dénommés acides α et β-alépiques. Ces deux acides, qui ont pratiquement le même pouvoir rotatoire, se distinguent par leur forme cristalline et par l'allure de leur isomérisation en présence d'acides forts.

L'acide *α-alépique*, comme les acides lévopimarique et sapiniques, subit, sous l'action de l'acide chlorhydrique, deux isomérisations successives; la première donne naissance à un acide à bas pouvoir rotatoire, que nous désignerons sous le nom *d'acide alépabiétique* et celui-ci se transforme ensuite, beaucoup plus lentement, en *acide abiétique vrai* (acide de Schulz).

L'acide *β-alépique*, soumis à l'isomérisation chlorhydrique, ne subit qu'une faible baisse de pouvoir rotatoire avant de se transformer, finalement, en acide abiétique. Cette baisse de pouvoir rotatoire est d'ailleurs, nous le verrons, attribuable à une petite quantité d'acide α contenue : l'acide β-alépique s'isomérise directement en acide abiétique.

Le but de la note présente est de préciser la nature de cet acide β-alépique. Nous allons montrer que ce constituant cristallisé n'est autre chose qu'un mélange isomorphe *d'acide alépabiétique* et *d'acide abiétique*, en sorte que le galipot d'Alep peut être considéré comme ne contenant qu'un seul acide térébenthénique primaire, l'acide α-alépique, souillé d'une certaine quantité de ses produits normaux d'isomérisation : l'acide alépabiétique et l'acide abiétique.

Etude de l'acide alépabiétique. — Une fraction riche en acide α-alépique [pouvoir rotatoire initial, $\alpha_j = -66°,2$; minimum d'isomérisation, en solution à 10 0/0 avec 5 0/0 de HCl, $\alpha_j = -11°,2$] a été isomérisée au minimum par l'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus varient peu avec les concentrations; voici par exemple ceux de 2 essais :

Essai A. — 15 gr. dissous dans 75 cc. d'alcool et additionnés d'une solution de de 5 cc. d'acide chlorhydrique dans 20 cc. d'alcool, donnent, au bout de 15 h. 20, un minimum de $-8°,7$ (légère précipitation, la redissolution du précipité formé relève ce pouvoir rotatoire à $-10°$).

Essai B. — 22 gr. de la même fraction, dissous dans 400 gr. d'alcool, donnent un minimum de $\alpha_j = -11°,0$ au bout de 17 heures.

Les produits obtenus dans les deux cas ont d'ailleurs été trouvés identiques.

Considérons, par exemple, les produits obtenus dans l'essai A. La fraction isomérisée au minimum, a été additionnée d'une quantité de soude calculée de façon à neutraliser exactement l'acide chlorhydrique d'isomérisation, puis précipitée progressivement par

l'eau : les produits ont été essorés et recristallisés dans l'acétone.

Les premiers cristaux recueillis (5 gr. environ), très bien formés, *s'identifient parfaitement par leur forme cristalline avec l'acide β-alépique*, mais le pouvoir rotatoire est beaucoup plus bas ($\alpha_j = -30^\circ$). Si l'on fait recristalliser ce corps, le pouvoir rotatoire s'élève progressivement, mais la forme cristalline reste la même.

Les portions restées en solution (10 gr. environ) présentent un pouvoir rotatoire positif ($\alpha_j = +5^\circ$).

Par précipitation fractionnée, ces solutions donnent d'abord des parties lévogyres, présentant la forme cristalline toujours nette de l'acide β-alépique et un pouvoir rotatoire de plus en plus bas; des fractions dextrogyres se concentrent de plus en plus dans les eaux-mères, d'où, finalement, elles précipitent, mais en cristaux mal formés, à faces courbes, qui semblent encore s'identifier à la forme β. Nos recherches ne nous ont pas encore permis de trouver un solvant dans lequel ces formes dextrogyres soient moins solubles que les formes lévogyres qui les accompagnent, en sorte que nous n'avons pu obtenir ces formes à l'état pur, mais seulement additionnées des impuretés (produits d'oxydation ou autres) concentrées avec elles dans ces eaux-mères.

Mais l'une quelconque de ces fractions, traitée par l'acide chlorhydrique, s'isomérise lentement pour donner finalement l'acide abiétique $\alpha_j = -100^\circ$. Si l'on arrête l'isomérisation en chemin, on retrouve toujours la même forme cristalline, celle de l'acide β-alépique; ce n'est que lorsqu'on arrive à l'isomérisation pratiquement complète que l'on retrouve les formes caractéristiques de l'acide abiétique.

Quelles relations cristallines y a-t-il entre ces formes β-alépique et abiétique? Ce qui précède nous conduit à penser qu'elles sont isomorphes. Or, au prime abord, il n'en est rien : l'acide β-alépique est clinorhombique, mais quasi-orthorhombique, tandis que l'acide abiétique est décrit comme fortement clinorhombique.

Mais une étude plus approfondie nous montre que ces différences ne sont qu'apparentes : la plupart des faces correspondantes mesurables donnent entre elles des angles très voisins dans les deux formes; il n'y a de différence que pour la face primitive *p* (*fig.* 1) qui, dans l'acide β-alépique, est presque perpendiculaire à la face *h* tandis que dans l'acide abiétique, elle est très inclinée (68° environ). Mais une étude plus approfondie des cristaux abiétiques nous a montré que cette face *p* était parfois accompagnée d'une face *h* formant dôme (*fig.* 1) avec elle et presque symétrique d'elle par rapport à *h*. Ce que l'on appelle face *p* dans l'acide abiétique doit donc correspondre à une des faces *o* ou *a* de la forme β-alépique et l'isomorphisme de ces acides apparaît. M. Manville, qui étudie cristallographiquement ces corps, fixera ce point particulier dans une prochaine communication (1).

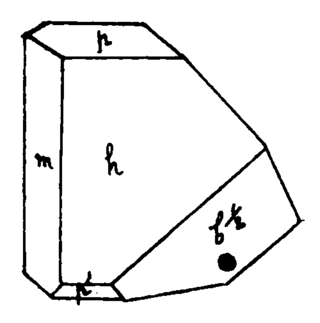
Nous pouvons donc conclure de ce qui précède que l'*acide alépa-*

(1) Les résultats de cette étude de M. Mainville ont été communiqués dans la séance du 8 mai 1924 de la Soc. des Sc. de Bordeaux; ils confirment et précisent les faits ci-dessus signalés.

biétique, produit intermédiaire d'isomérisation par l'acide chlorhydrique, de l'acide α-alépique, est isomorphe de l'acide abiétique, produit ultime de cette isomérisation.

L'acide β-alépique, qui accompagne l'acide α-alépique dans la gemme d'Alep, *n'est autre chose qu'un mélange isomorphe d'acide alépabiétique et d'acide abiétique.*

Ces deux acides peuvent être considérés comme formés, dans la



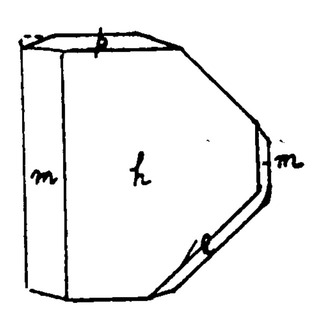


Fig. 1.

Acide abiétique.
$mh = 47°40'$
$ph = 67°41'$
$p'h = 68°22'$

Angle plan des arrêtes :
h/m et $h/b^{1/2}$: 45°3/4

Acide alépabiétique (acide β-alépique).
$mh = 46°37'$
$ph = 86°27'$

Angle plan des arrêtes :
m/h et h/e : 45°1/2

gemme d'Alep, par une isomérisation de l'acide α-alépique préexistant.

En conséquence, *la gemme de pin d'Alep peut être considérée comme ne contenant qu'un seul acide térébenthénique primaire* que nous appellerons simplement *acide alépique*, et cette composition simple est à rapprocher de la composition également simple de l'essence d'Alep : cette essence ne contient pratiquement qu'un seul constituant, le pinène dextrogyre. Nous verrons dans une note prochaine quelles conséquences nous sommes amenés à tirer de ce rapprochement.

Institut du Pin (Recherches agronomiques),
Bordeaux, 15 avril 1924.

N° 100. — Hypothèse sur les relations d'origine entre les terpènes et les acides cristallisés constituant les résines de conifères; Note de M. Georges DUPONT.

(17.4.1924.)

On sait que les résines de conifères sont constituées par une dissolution d'acides résiniques cristallisables dans une huile essentielle appelée essence de térébenthine.

La gemme de pin, récoltée à l'abri de l'air (afin d'éviter les évaporations et les oxydations), contient en gros :

30 à 32 0/0 d'essence de térébenthine
68 à 70 0/0 d'acides résiniques

L'essence de térébenthine est constituée, en presque totalité (90 à 95 0/0 en général) de terpènes isomères de formule brute $C^{10}H^{16}$. Les acides résiniques, d'autre part, sont également constitués presque uniquement d'acides isomères de formule :

$$C^{20}H^{30}O^{2}$$

Ces deux groupes de corps, les acides résiniques et les carbures terpéniques, sont si intimement associés dans les résines de conifères, que l'on est naturellement conduit à penser à leur communauté d'origine. La parenté de leur formule saute immédiatement aux yeux et peut s'exprimer schématiquement par la relation :

$$2C^{10}H^{16} + 3O = C^{20}H^{30}O^{2} + H^{2}O$$

Mais quelle est plus intimement la relation qui peut exister entre ces corps?

Trois hypothèses se présentent :

a) Ou bien les acides résiniques proviennent des terpènes par oxydation;

b) Ou bien, ils dérivent d'une même matière-mère terpénique;

c) Ou bien enfin, la relation est moins immédiate, et il faut chercher l'origine commune dans une molécule plus simple, l'isoprène, par exemple.

L'hypothèse suivant laquelle les acides seraient des produits d'oxydation à l'air des terpènes a été souvent émise, mais elle doit être rejetée, car cette oxydation de l'essence de térébenthine ne donne pas naissance aux acides résiniques, mais à des matières neutres qui, en majeure partie, doivent constituer les résènes qui accompagnent les acides résiniques dans la gemme.

La deuxième hypothèse, au contraire, semble de beaucoup la plus probable, nous allons le démontrer. D'après cette hypothèse, les carbures terpéniques et les acides résiniques proviendraient d'une même matière-mère, une sorte de latex produit par les cellules résinogènes. Cette matière-mère serait, soit dans la cellule même, soit dans les canaux résinifères, soit au contact de l'air, transformée en gemme.

L'existence de cette matière-mère a, en ce qui concerne les acides résiniques, été déjà admise par Klason et Köhler (1), qui l'ont même, semble-t-il, isolée dans un cas particulier.

Ces auteurs ont découvert, en hiver, dans les forêts de sapin de la région de Stockholm, une résine particulière formant, sous l'écorce de l'arbre, de grosses tumeurs et appelée par eux, « résine d'hiver ». Cette résine est formée d'acides résiniques et est presque

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1911, t. 85, p. 523.

exempte d'essence. Cette constatation montre que l'essence de térébenthine n'est pas nécessaire à la solubilisation des résines pour leur transport dans les canaux résinifères, mais que l'on est obligé de concevoir une forme particulière liquide de ces résines, susceptible de s'écouler par ces canaux. Cette forme fut d'ailleurs aperçue par les auteurs sous la couche de résine : ils purent recueillir une petite quantité d'un liquide clair qui, au bout d'un jour, était entièrement transformé en acide sapinique.

Köhler, ultérieurement (1906), eut la bonne fortune de recueillir une quantité assez abondante de ce liquide mère sur le sapin rouge (Picea excelsa) de Suisse; ce liquide clair, jaunâtre, se transformait rapidement, même à l'abri de l'air, en une masse pâteuse de térébenthine. L'étude de ce liquide a conduit Köhler à admettre qu'il contient une aldéhyde $C^9H^{15}.CHO$.

D'après ce savant, cette aldéhyde se transformerait en acide résinique par oxydation à l'air :

$$2C^{10}H^{16}O + O = C^{20}H^{30}O^2 + H^2O$$

Mais la remarque, faite par Köhler lui-même, que la transformation se produit même quand on évite soigneusement l'action de l'air, semble infirmer cette hypothèse.

Retenons simplement de ces expériences qu'elles semblent démontrer l'existence, dans les canaux résinifères du sapin, d'une substance liquide aldéhydique de formule $C^{10}H^{16}O$, susceptible de se transformer, dans des conditions mal déterminées, en acides résiniques. Admettant ce point et le généralisant à tous les conifères (qui donnent des gemmes très analogues à celle du sapin), nous allons émettre une hypothèse que nous chercherons à vérifier par ses conséquences.

Hypothèse sur l'origine des résines et des terpènes dans les conifères.

1° *La cellule résinogène sécrète une ou plusieurs combinaisons $C^{10}H^{16}O$, cette matière-mère est oxydée par une diastase qui la transforme en un acide $C^{10}H^{16}O^2$, susceptible de réagir sur une deuxième molécule de la matière-mère pour donner un acide résinique avec élimination d'eau :*

$$C^{10}H^{16}O + C^{10}H^{16}O^2 = C^{20}H^{30}O^2 + H^2O$$

C'est là, en somme, l'interprétation directe des faits étudiés par Köhler, mais nous compléterons comme suit cette hypothèse;

2° La diastase pourra, dans certains cas, demander à l'air ou à des corps oxygénés, l'oxygène nécessaire à la réaction; mais le plus généralement, *cet oxygène sera pris à une nouvelle molécule de matière-mère qui se trouvera réduite à l'état de terpène $C^{10}H^{16}$, en sorte que la réaction totale se formulera :*

$$3C^{10}H^{16}O = \underset{\text{Terpène.}}{C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Acide résinique.}}{C^{20}H^{30}O^2} + H^2O \quad (1)$$

Cette hypothèse exprime la parenté que nous avons déjà signalée, entre les carbures terpéniques, constituant l'essence de térébenthine, et les acides résiniques qui l'accompagnent dans la gemme.

Cette hypothèse entraîne un certain nombre de conséquences que nous allons chercher à vérifier.

1re *Vérification. — Proportions relatives d'essence et de produits fixes dans la gemme.*

D'après l'équation (1), pour 1 molécule d'essence (136 gr.), nous devons avoir 1 molécule d'acide résinique (302 gr.) en sorte que la térébenthine épurée doit contenir :

Essence........................	31 0/0
Acides résiniques (colophane)......	69 —

Ce sont, très sensiblement, les proportions que l'on extrait de la gemme récoltée à l'abri de l'air.

2e *Vérification. — Composition de la gemme de pin maritime.*

Nous avons montré (1) que les fractions terpéniques de l'essence de térébenthine de pin maritime contiennent sensiblement :

Pinène........................	70 0/0
Nopinène......................	30 —

Il est logique d'admettre qu'ici la matière-mère doit comporter deux formes isomères :

70 0/0 de matière mère du pinène que nous appellerons P.HO
30 0/0 de matière mère du nopinène que nous appellerons N.HO

Par suite, nous devons avoir, au *minimum* (car il peut exister en outre des cas d'isomérie provenant de la façon dont la combinaison s'effectue), 4 acides résiniques, correspondant aux combinaisons possibles des deux sortes de molécules et de l'atome d'oxygène, et ces 4 acides, si aucune action sélective n'intervient dans leur formation, doivent se trouver dans des proportions faciles à prévoir :

Acide $P.PO^2$	70^2	soit	49 0/0
— $N.PO^2$	70×30	—	21 —
— $P.NO^2$	70×30	—	21 —
— $N.NO^2$	30^2	—	9 —

Or, dans une étude précédente de la gemme de Bordeaux (2) nous avons trouvé que le galipot extrait de la gemme de pin maritime contient en gros :

Acide pimarique brut environ........	1/3
Acides sapiniques brut environ	2/3

(1) *Chimie et Industrie* 1922, vol. 8, p. 549.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 718.

L'acide pimarique contient lui-même, approximativement :

Acide dextropimarique	35 0/0
— lévopimarique	65 —

Quant aux acides sapiniques, nous n'avons pu encore en faire la séparation, mais l'analyse optique semble bien démontrer qu'ils contiennent deux acides et deux seulement.

La composition du galipot du pin maritime serait donc voisine de :

Acide dextropimarique.	11 0/0,	doit correspondre à l'acide.	$N.NO^2$
— lévopimarique...	21 0/0,	doit correspondre à l'acide.	$P.NO^2$
Ac. α et β sapiniques...	68 0/0,	doivent correspondre à....	$N.PO^2$ / $P.PO^2$

Ces résultats correspondent assez bien à ce que laisse prévoir la théorie et ils vont être confirmés par ce qui va suivre.

3e *Vérification.*

Les acides pimariques, et en particulier l'acide dextropimarique, le plus aisé à isoler, ne doivent se rencontrer que dans les gemmes dont les essences contiennent du nopinène et seulement dans celles-là.

En effet, l'acide dextropimarique a été trouvé dans les térébenthines du pin maritime, du pin sylvestre et dans celle du longleaf-pine américain; or, ces trois gemmes fournissent des essences relativement riches en nopinène. Au contraire, nous n'avons pas trouvé trace d'acide dextropimarique dans le galipot de pin d'Alep et nous avons montré que l'essence correspondante est absolument exempte de nopinène.

Dans l'essence du pin laricio d'Autriche, nous n'avions pas réussi en première analyse (1) à déceler la présence de nopinène. Or, un de nos collaborateurs, M. G. Rouin, dans un travail encore inédit, ayant réussi à montrer l'existence, dans le galipot extrait de cette gemme, de petites quantités d'acides dextro et lévo-pimariques, nous avons été conduit à reprendre de plus près l'étude des fractions supérieures de l'essence de térébenthine correspondante; nous avons pu contrôler, par la formation d'acide nopinique, qu'elles contenaient une petite quantité de nopinène qui, noyée dans une proportion assez forte de limonène, avait échappé à notre première analyse. Les conséquences de notre hypothèse se trouvent donc encore, ici, vérifiées.

4e *Vérification.*

L'essence d'Alep ne contient qu'un seul terpène, le pinène; notre hypothèse nous conduit à penser que le galipot d'Alep ne doit contenir qu'un seul acide (2) et cet acide doit être, sinon identique, du

(1) Dont le détail paraîtra prochainement dans *Bull. Soc. chim.*

(2) Cette conclusion n'est d'ailleurs pas obligatoire, car la diastase pourrait donner naissance à plusieurs isomères stéréochimiques, mais c'est là une probabilité d'accord avec la simplicité habituelle des réactions données par les diastases.

moins un isomère voisin de l'acide sapinique le plus abondant du galipot de Bordeaux.

Nous avons montré, dans les deux notes précédentes (98 et 99) que le galipot d'Alep ne contient qu'un seul acide primaire, *l'acide alépique*.

D'autre part, si cet acide alépique n'est pas identique (et nous ne saurions l'affirmer) à l'acide sapinique le plus abondant de la gemme de pin maritime ou de celle de laricio, du moins il en est très voisin par ses diverses propriétés (1).

Notons en effet que notre hypothèse n'implique pas l'identité des acides d'un même type rencontrés dans les diverses gemmes, par exemple celle de l'acide sapinique dominant dans toutes les gemmes où domine le pinène. La réaction diastasique peut donner naissance, en effet, à des isomères acides différents; mais il doit exister entre ces isomères une étroite parenté, et c'est ce que, jusqu à présent, vérifie la pratique.

Il est, en outre, remarquable de constater qu'alors qu'entre l'acide β-pimarique (lévo) et les divers acides sapiniques (qui contiennent dans leur formule au moins une molécule de la matière-mère du pinène), il existe une relation étroite, décelée par l'isomérisation possible de tous ces acides en un même acide abiétique, et par le passage de ces acides au rétène, l'acide α-pimarique (dextro), que notre théorie présente comme un dérivé de la seule matière-mère du nopinène, se distingue absolument des précédents. Cet acide dextro-piruarique ne s'isomérise plus pour donner de l'acide abiétique et son squelette ne correspond plus à celui du rétène.

Notons enfin que l'identité des pouvoirs rotatoires trouvés pour l'acide Br abiétique ainsi que pour les acides pimariques des diverses origines, tend à montrer que les matières-mères PHO, NHO, sont, dans les diverses variétés de pin, de même activité optique et que c'est dans la réduction diastasique que se différencient, par leurs pouvoirs rotatoires, les pinènes formés.

Notre hypothèse sur les relations existant entre les constituants terpéniques et les constituants acides des gemmes, est donc, jusqu'à présent, bien vérifiée par ses conséquences. Les acides résiniques et les carbures terpéniques présents dans les gemmes des divers conifères semblent bien dériver d'une même matière-mère produite par les cellules résinogènes et transformée par une diastase particulière. Cette matière semble avoir été entrevue par Köhler, mais il serait fort désirable qu'on réussisse à l'isoler d'une façon indubitable. Mais ces recherches sont du domaine de la biologie végétale et d'autres que nous seront beaucoup mieux qualifiés pour les entreprendre et plus aptes à les mener à bien.

(Institut du Pin (Recherches agronomiques), Bordeaux, 15 avril 1924.)

(1) Depuis l'envoi de cette note, M. Rouin a pu identifier complètement l'acide dominant du galipot de pin laricio avec l'acide alépique.

N° 101. — Sur un cas d'épaississement colloïdal des peintures aux vernis; par Ch. COFFIGNIER.

(16.4.1924.)

Les fabricants de peintures vernissées estiment généralement qu'il n'y a pas lieu de craindre un épaississement quand les peintures sont préparées avec des laques.

Nous avons eu à examiner récemment un cas d'épaississement survenu dans ces conditions et nous pensons avoir pu trouver une explication en nous basant sur les considérations que nous avons développées précédemment (1).

Nous avons d'abord examiné la composition du pigment rouge utilisé. Nous avons constaté qu'il était très solide à l'alcool et qu'il était assez difficilement démontable par l'action d'une solution aqueuse de potasse. Toutefois, après quelques épuisements, le pigment était devenu presque complètement blanc. La perte par démontage à la potasse était de 27,07 0/0. La perte par calcination n'atteignait que 12,54 0/0.

L'examen des cendres nous a montré que la partie soluble dans l'acide chlorhydrique contenait de l'aluminium et des traces de fer. Les cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique étaient constituées par un mélange de sulfate de baryum et de sulfate de calcium. Le pigment employé était donc une laque de matière colorante rouge sur alumine, sulfate de baryum et sulfate de calcium.

Quant au vernis servant à la préparation de la peinture, c'était un vernis gras qui nous a donné une acidité de 18,24.

Nous avons pensé que l'on pouvait expliquer l'épaississement par l'acidité du vernis, permettant la formation de granules, par suite de la présence d'un corps basique, l'alumine, jouant le même rôle que l'oxyde de zinc ou l'oxyde de plomb, dans les cas étudiés précédemment.

Le granule colloïdal se formerait d'après une réaction que l'on peut écrire ainsi :

$$n\,Al^2O^3 + 6RCO^2H = (n-1)\,Al^2O^3\;2[(RCO^2)^3Al] + 3H^2O$$

Mais comme il y a peu d'alumine dans le pigment, le phénomène d'épaississement doit se produire beaucoup plus lentement qu'avec l'oxyde de zinc ou la litharge.

Les expériences suivantes montrent qu'il eu est bien ainsi.

Nous avons pris une série de vernis dont nous avons déterminé l'acidité et nous avons préparé avec le pigment des masses fluides qui ont été conservées dans des boîtes soigneusement fermées.

D'autre part, avec le vernis témoin, nous avons préparé une masse fluide dans laquelle le pigment contenant de l'alumine était remplacé par un pigment n'en contenant pas.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 128.

L'acidité des vernis employés est donnée ci-dessous :

Vernis témoin	18.24
— émail	6.78
— flatting	10.97
— à caisses	11.78

Composition des peintures :

1°	Rouge témoin	10	*Peinture épaisse.*
	Vernis témoin	25	*Vernis corsé.*
2°	Rouge témoin	10	*Peinture épaisse.*
	Vernis émail	25	*Vernis corsé.*
3°	Rouge témoin	10	*Peinture fluide.*
	Vernis flatting	25	*Vernis léger.*
4°	Rouge témoin	10	*Peinture épaisse.*
	Vernis à caisses	25	*Vernis corsé.*
5°	Rouge lithol	1,5	*Peinture épaisse.*
	Sulfate de baryte précipité	8,5	*Vernis corsé.*
	Vernis témoin	25	

Ces masses fluides, examinées périodiquement, ont donné lieu aux observations consignées dans les tableaux ci-dessous :

	1°	2°
Après 24 heures	Sans changement	Sans changement.
— 48 —	Très léger épaississement.	—
— 72 —	Epaississement plus accentué.	—
— 8 jours	Epaississement plus marqué, masse légèrement filante.	—
— 11 —	Epaississement encore plus marqué.	—
— 15 —	Epaississem[t] très net, masse très filante.	—
— 18 —	Prise en masse complète.	—
— 25 —	Masse cassante.	Très léger épaississement.
— 28 —		Epaississement plus marqué.
— 32 —		Epaississement net. masse filante.
— 35 —		Prise en masse épaisse et filante.
— 39 —		—
— 42 —		—
— 49 —		Masse cassante.

	3°	4°
Après 24 heures..	Sans changement.	Sans changement.
— 48 — ..	—	—
— 72 — ..	—	Très léger épaississem[t]
— 8 jours ..	—	— —
— 11 — ..	—	— —
— 15 — ..	—	Epaississement plus net, masse légèrement filante.
— 18 — ..	—	Epaississement très marqué.
— 25 — ..	—	Prise en masse.
— 28 — ..	—	Masse cassante.
— 32 — ..	—	
— 35 — ..	—	
— 39 — .	Très léger épaississement.	
— 42 — ..	Léger épaississement.	
— 46 — ..	Epaississement marqué, masse filante.	
— 49 — ..	Epaississement encore plus marqué.	
— 53 — .	Masse très épaisse et filante.	
— 56 — ..	Prise en masse presque complète.	
— 60 — ..	Prise en masse.	
— 66 — ..	Masse cassante.	

Quant à la préparation n° 5, elle est restée sans changement pendant cette période de 66 jours.

Ces résultats montrent bien que la prise en masse se produit en raison de l'acidité des vernis. Ils montrent aussi que la nature de l'acidité des résines entrant dans la composition des vernis joue également un rôle puisque, daus l'essai n° 2, un vernis à acidité très faible produit un léger épaississement dans un laps de temps plus court que dans l'essai n° 3, fait avec un vernis dont l'acidité est notablement supérieure. Il convient encore de remarquer que la viscosité intervient également.

En résumé, une prise en masse complète est *toujours* obtenue avec les vernis acides et le pigment à l'alumine : c'est une question de temps quand on change la nature des vernis.

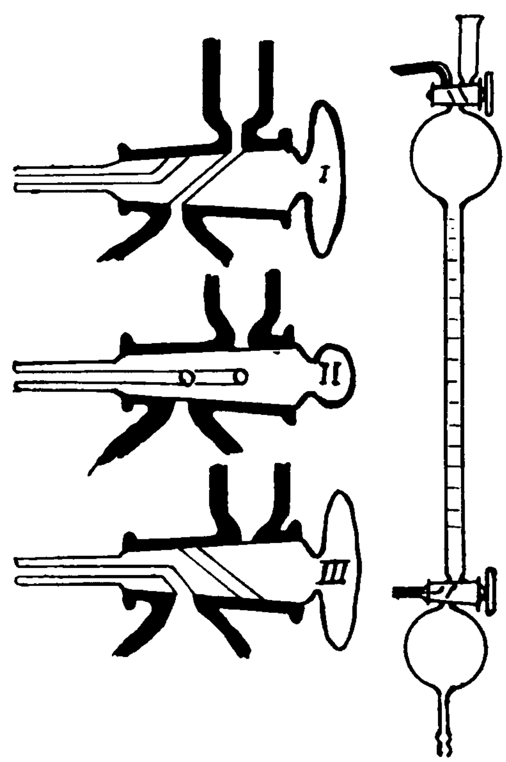
Enfin, les résultats constatés avec l'essai n° 5 montrent nettement que le phénomène d'épaississement ne peut pas se produire avec un vernis *très acide* quand le pigment ne contient pas de corps basique. Ce qui est une confirmation de la théorie de la formation des granules.

N° 102. — Modification facilitant l'emploi du volumètre de Lunge et permettant sa généralisation; par **G. RIVIÈRE** et **G. PICHARD.**

(16.4.1924.)

Cette modification a été faite pour permettre l'usage du correcteur dans le cas du dosage des nitrates; en éliminant, après la réaction, la couche boueuse d'acide sulfurique et de sulfate mercurique qui recouvre le mercure.

Nous avons ajouté à la partie inférieure du volumètre proprement dit, au-dessous de la graduation, un robinet à 3 voies et une ampoule de 60 à 70 cc. qui nous permettent d'éliminer complètement le réactif sans perte de gaz ni rentrée d'air.



Pour cela on crée une dépression dans le volumètre en l'élevant jusqu'à ce que le gaz arrive dans le robinet (position I) que l'on tourne alors d'un quart de tour (position II) puis on abaisse l'appareil pour le mettre en pression, le réactif s'écoule alors à l'extérieur dès que le robinet a été amené à la position III; quand le mercure sort il suffit de revenir à la position première pour avoir une surface nette avec laquelle la lecture est facile.

Nous avons appliqué également notre modification à l'analyse rapide du gaz d'éclairage.

Grâce à elle il est possible d'absorber et de mesurer successivement CO^2, O, les carbures éthyléniques, CO, en éliminant chaque fois qu'il est nécessaire le réactif, puis, avec un second volumètre (1) réuni au premier par un tube de quartz capillaire garni d'amiante palladiée (Winkler), brûler successivement l'hydrogène et le méthane, les doser et mesurer l'azote restant.

L'opération se fait sur 150 cc. de gaz au maximum et demande peu de temps.

Station agronomique de Seine-et-Oise, à Versailles.

N° 103. — Contrôle industriel dans la fabrication des hypochlorites; par M. Emm. POZZI-ESCOT.

(15.4.1924.)

Dans la fabrication industrielle des hypochlorites, réalisée dans notre usine, le contrôle de la richesse en chlore actif des lessives est obtenu par gazovolumétrie; cette manière de faire a été trouvée bien plus satisfaisante et rapide que tout autre, pouvant être confiée au surveillant indigène, qui s'occupe à la fois de la marche des moteurs et de celle des électrolyseurs, la fabrication des lessives chlorées se faisant dans le service de nuit, par électrolyse de solutions de chlorure de sodium à 10 0/0. Les électrolyseurs sont fabriqués à l'usine même, en ciment, avec électrodes en graphite; les lessives sont vendues à leur richesse en chlore actif, avec une moyenne de 25 à 30 gr. au litre.

La réaction mise en pratique au dosage est :

$$NaOCl + H^2O^2 = NaCl + H^2O + O$$

et indique le chlore actif en volume directement.

On traite dans un dispositif analogue aux calcimètres courants, mais en réalité dans notre cas dérivé du flacon gazovolumétrique que j'ai fait connaître autrefois, 10 cc. de lessive par 25 cc, d'eau oxygénée; l'oxygène est reçu dans un tube gradué à niveau variable, qui permet d'en faire la lecture immédiatement; une table barême permet de traduire ce volume non corrigé, en grammes de chlore approximatifs.

Tout approximatif que soit le résultat, il suffit amplement à régler la bonne marche des électrolyseurs, lesquels sont à circulation et faible masse.

N° 104. — Action des halogènes sur les graisses; par J. J. CERDEIRAS.

(18.2.1924.)

L'intéressant mémoire de M. André sur le pouvoir d'addition de l'iode vis-à-vis des composés éthyléniques (2), m'a suggéré l'idée

(1) Cet appareil doit être gradué de 0 à 100 cc. et avoir une ampoule d'égale capacité sous la graduation, il n'est pas nécessaire qu'il soit pourvu de notre modification.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 1641.

de présenter cette note. Dans un de mes travaux précédents (1), suivant un raisonnement analogue à celui de M. André (2), je trouvais qu'il serait préférable, pour éviter des confusions, de substituer à la dénomination habituelle d'indice d'iode celle d'indice d'addition halogéné exprimé en iode, pour désigner la détermination chimique qui mesure les liaisons éthyléniques de composés contenus dans une huile ou graisse.

Nous avons eu l'occasion d'étudier (3) à plusieurs reprises les procédés de détermination de l'indice d'iode des graisses, par les méthodes de Hübl, Waller, Ephraim, Wijs, Hanus et en employant une dissolution de monochlorure d'iode dans l'alcool absolu. De l'étude critique expérimentale de ces procédés, de l'étude de l'altération des divers réactifs et de la comparaison de la vitesse de réaction de ces réactifs sur les graisses, il résulte que ce sont les solutions de Wijs et de Hanus qui sont les moins rapidement altérées par le temps et qui produisent la réaction le plus vivement. Et, de plus, lorsqu'on détermine l'indice d'iode par ces réactifs, ce sont les composés halogénés, le chlorure d'iode ou le bromure d'iode, qui se fixent sur le corps gras et donnent des dérivés d'addition des acides gras halogénés.

Hubl fut le premier qui réussit à préparer à partir de l'acide oléique pur, un acide chloroiodostéarique qu'il a décrit (4). Henriques et Kuhne (5) ont préparé le glycéride chloroiodo-oléodistéarique à partir de la graisse de *Mkani*. Heiduschka et Reimberger (6) ont décrit plusieurs dérivés d'addition chloroiodés et chlorobromés de divers acides; et moi-même j'en ai étudié quelques-uns au cours de mes recherches (7).

Tous ces travaux ont été exposés en détail dans un mémoire d'ensemble présenté à l'Académie des Sciences de Madrid (1923).

Dans une série d'expériences plus récentes, j'ai fait quelques nouvelles observations portant spécialement sur l'action du réactif de Wijs et sur celle de la solution iodée d'acide acétique vis-à-vis des huiles d'olive et de lin et sur les acides oléique et linoléique (8).

J'ai préparé la solution iodée d'acide acétique en dissolvant 13 gr. d'iode dans 1000 cc. d'acide acétique cristallisable, et le réactif de Wijs en dissolvant directement dans l'acide acétique 16gr,24 de monochlorure d'iode; je pars du monochlorure d'iode pur, car à l'occasion d'un travail antérieur (9) j'avais préparé une certaine quantité de ce produit. Il est à remarquer que presque tous les

(1) *Revista Quimica Industrial*, 1916, t. **11**, p. 106.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Thèse de Doctorat*, Madrid, 1915.
(4) M. André, *Loc. cit.*
(5) *Chem. Rev. üb d. Fett. u. Harz Ind.*, 1899, t. **45**.
(6) *Pharm. Centralhalle*, 1911, t. **52**, p. 837; *Ungesattigte Fettsäuren*, 1911.
(7) *An. de Fisica y Quimica*, 1915, t. **13**, p. 439.
(8) L'acide linolénique provenait de l'huile de lin préparée selon Reimberger : *Inaugural Disertation*, München, 1911.
(9) *An. de Fisica y Quimica*, 1915, t. **13**, p. 460.

traités de chimie appliquée expriment mal la proportion de trichlorure d'iode et d'iode, qui entre dans la préparation du réactif de Wijs; d'une part, il faut dissoudre 7gr,78 de trichlorure d'iode, et d'autre part, 8gr,45 d'iode dans l'acide acétique cristallisable; on mélange ces deux solutions, on ramène au litre et on a ainsi une solution *n*/5 de monochlorure d'iode. J'opère de la façon suivante : dans un matras d'Erlenmeyer de 500 cc. bouché à l'émeri j'ai pesé 0gr,99 de l'huile ou de l'acide objet de l'expérience, qui est dissous dans 99 cc. de chloroforme; la dissolution terminée j'ajoute 150 cc. du réactif de Wijs en ayant soin d'agiter fortement. Après 5, 10, 20, 40, 60 et 180 minutes, je prélevais 25 cc. de liquide auquel j'ajoutais 15 cc. d'une solution d'iodure potassique à 10 0/0 et je dosais par l'hyposulfite *n*/10 la quantité d'iode libre. Simultanément je faisais des essais témoins. D'après les chiffres trouvés dans ces deux déterminations j'ai calculé l'indice d'iode pour chacun de ces essais ce qui m'a permis d'étudier l'activité chimique du réactif de Wijs. Pour étudier l'action de l'iode seul je faisais pour chaque produit, après 3 heures de contact, — avec la solution d'acide acétique iodée — une détermination semblable.

Voici les résultats obtenus :

Substances	Indice d'addition halogéné exprimée en iode, après :						Indice d'iode déterminé avec la solution iodée; après 180 min.
	5 m.	10 m.	20 m.	40 m.	60 m.	180 m.	
Huile d'olive....	81,4	82,8	83,8	84	84	84	22,8
Huile de lin.....	169,2	171,2	172,2	172,2	173	173	46
Ac. oléique	87,5	88	88,6	88,8	89	89	31
Ac. linolénique.	251,7	254	254,4	255	255	255	116

D'après ce qui précède, nous voyons qu'une 1/2 heure de contact suffit pour terminer la réaction de Wijs, et que l'acide linolénique ne fixe pas la quantité de chlorure d'iode que fait prévoir la théorie (la valeur théorique de l'indice d'iode est 273,8). La solution d'iode s'est montrée moins active vis-à-vis de l'huile d'olive que celle employée par M. André.

L'iode réagit très lentement sur les corps gras, mais on a pu observer que la réaction se fait un peu plus activement vis-à-vis des acides.

Je dois remercier mon collègue Mlle Suzanne Dreyfus pour sa collaboration dans la rédaction de cette note.

NOUVEAUX ASPECTS
DE LA THÉORIE DE LA VALENCE

Conférence faite devant la Société chimique de France et la Société de Chimie-physique le 28 mars 1924.

Par M. T. M. LOWRY

Professeur à l'Université de Cambridge.

II. — Molécules polaires et ions multipolaires.

1. *Liaisons polaires et non polaires.*

Dans la précédente Conférence (1), j'ai montré que dans le cas d'une liaison simple, deux types d'union sont seuls possibles : la liaison non polaire ou covalence, et la liaison polaire ou électrovalence. J'ai suggéré, en outre, que non seulement les réactions minérales consistent manifestement dans des combinaisons d'ions, mais que les réactions organiques aussi dépendent d'une ionisation préalable des molécules, c'est-à-dire de la résolution dissymétrique d'une liaison covalente ou un couple d'ions, unis par une électrovalence. Dans le second stade de la réaction, le changement inverse a lieu et une décharge d'électricité entre ions fait rétablir la liaison. Nous avons donc représenté la chloruration du méthane par le schéma :

$$CH^4 + Cl^2 \rightarrow \left\{ \begin{matrix} \bar{C}H^3 + \overset{+}{H} \\ \overset{+}{C}l + \bar{C}l \end{matrix} \right\} \rightarrow CH^3.Cl + H.Cl$$

Etat inactif — Etat activé — Etat combiné

Toutefois, en ce qui concerne les doubles liaisons, nous avons indiqué la possibilité de rupture d'une seule des deux covalences avec formation d'une liaison mixte qui consiste en une covalence et une électrovalence. Ainsi, nous avons figuré l'activation de l'éthylène par la rupture d'un seul lien de la double liaison et nous

(1) Ce *Bulletin*, p. 809.

avons donc représenté la bromuration de l'éthylène par le schéma :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ Br \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^{2+}\bar{B}r \\ | \\ CH^{2-}\overset{+}{B}r \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array}$$

Etat inactif. Etat activé. Etat combiné.

De même, nous avons représenté l'activation du benzène par la rupture des trois doubles liaisons de Kékulé et le développement d'une forme symétrique dans laquelle les six carbones sont unis par un anneau de « liaisons » réelles, mais portent aussi des charges alternativement positives et négatives :

$$\begin{array}{c} H \\ C \\ HC \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown CH \\ | \qquad \| \\ HC \qquad CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \\ H \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} H \\ \overset{+}{C} \\ HC^- \quad ^-CH \\ | \qquad | \\ HC^+ \quad ^+CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \bar{C} \\ H \end{array}$$

Forme inactive. Forme activée.

Dans la présente conférence, je me propose de discuter l'influence de ces doubles liaisons polaires dans quelques autres types de composés.

2. *Conjugaison.*

a) *Théorie des valences partielles de Thiele.* — Par une des grandes anomalies de la chimie organique, il se trouve qu'une liaison simple est habituellement très stable, tandis qu'une double liaison, qui devait être plus robuste encore, est en réalité un point faible de la molécule. Ainsi, la plupart des composés à double liaison présentent à un très haut degré le caractère non saturé, mais il est remarquable que dans certains, cas tels que celui de l'acide acétique et du benzène, les doubles liaisons ne déterminent pas le caractère non-saturé, puisque en général ces composés donnent des produits de substitution plutôt que des composés d'addition.

Afin de rendre compte de ces deux anomalies, Thiele, en 1899 (*Ann.*, 1899, t. **306**, p. 87), supposait que dans la formation d'une double liaison, deux affinités de chaque atome entrent en jeu, mais que toutefois (à l'inverse de ce qui arrive pour les affinités d'une liaison simple), leur utilisation reste incomplète. Thiele envisage donc, pour chaque atome, un résidu d'affinité qu'il qualifie de « valence partielle » et qu'il représente par des lignes pointillées. D'après lui, c'est à ces valences partielles qu'il faudrait imputer la non-saturation des doubles liaisons.

Pour Thiele, dans une chaîne conjuguée, c'est-à-dire une chaîne de liaisons alternativement simples et doubles, il y a saturation mutuelle des valences partielles des doubles liaisons voisines. Ainsi le butadiène de formule I devient conjugué d'une telle manière que les valences partielles du centre se saturent l'une l'autre, et

qu'il reste seulement celles des extrémités (formule II). Ce composé fournit alors un dibromure 1 : 4 (formule III) au lieu de 1 : 2 ou 3 : 4 et la double liaison passe au centre de la chaîne :

(I) $H^2C{=}CH{-}CH{=}CH^2$

(II) $H^2C{=}CH{-}CH{=}CH^2$

(III) $Br.CH^2{-}CH{=}CH{-}CH^2.Br$

Dans le benzène, les valences partielles se saturent l'une l'autre autour de l'anneau entier et l'hydrocarbure IV se sature complètement par suite de cette conjugaison (figure V).

(IV) (V)

b) *La théorie électronique de la conjugaison.* — Comment expliquer ces résultats par la théorie électronique?

(I). On rend compte des valences partielles par la tendance d'une double liaison à s'ioniser.

$$>C{=}C< \quad \text{donne} \quad >\overset{+}{C}{-}\overset{-}{C}<$$

Ce processus donne naissance au champ de force ouvert d'une électrovalence, tout différent du champ fermé d'une covalence.

(II). Il faut ensuite supposer que, dans une chaîne conjuguée, l'activité qui se produit tend à donner aux atomes des charges alternativement positives et négatives :

(I) $H^2C{=}CH{-}CH{=}CH^2$

devient (II) $H^2\overset{+}{C}{-}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{C}H{-}\overset{-}{C}H^2$

ou (III) $H^2\overset{-}{C}{-}\overset{+}{C}H{-}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{C}H^2$

et non (IV) $H^2\overset{+}{C}{-}\overset{-}{C}H{-}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{C}H^2$

ni (V) $H^2\overset{-}{C}{-}\overset{+}{C}H{-}\overset{+}{C}H{-}\overset{-}{C}H^2$

Dans la forme activée de la molécule II ou III, le champ de force principal est aux extrémités de la chaîne, en sorte que la bromuration donne principalement le dibromure 1 : 4.

(VI) $Br{-}H^2C{-}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{C}H{-}CH^2.Br$

ou (VII) $Br{-}H^2C{-}CH{=}CH{-}CH^2.Br$

Mais il se forme aussi une certaine quantité du dibromure 1 : 2, car il existe également un champ de forces de moindre intensité autour des atomes 1 : 2 et 3 : 4, à cause de la polarité des deux atomes centraux.

Dans le benzène, même après activation, chaque charge positive est encadrée de deux charges négatives, et réciproquement, comme dans la formule :

```
        H
        C
      / + \
   HC-     -CH
    |       |
   HC+     +CH
      \ - /
        C
        H
```

C'est pourquoi le composé se bromure beaucoup plus lentement que l'éthylène, même en présence d'un catalyseur activant, et possède à peu près toutes les propriétés d'un hydrocarbure saturé.

(III). Eu résumé, la théorie électronique de la non-saturation offre les avantages suivants :

1° La divisibilité infinie d'une électrovalence fournit une interprétation idéale des valences partielles et des affinités résiduelles;

2° Dans la bromuration du butadiène, il n'est pas nécessaire qu'une double liaison passe vers la position 2 : 3, puisqu'il y a déjà une double liaison activée dans cette position;

3° En général, l'activation efface toute distinction entre les liaisons simples et doubles d'une chaîne conjuguée;

3. *Polarité des composés conjugués.*

a) *Electrisation des atomes d'une chaîne conjuguée.* — Il convient de noter que, dans son mémoire sur les « composés non saturés » Thiele écrivait ceci : « *les atomes d'une double liaison peuvent posséder des charges positives et négatives* $\overset{+}{C}=\overset{-}{C}$ et, de plus, *dans les doubles liaisons voisines les charges situées à l'intérieur de la chaîne peuvent se neutraliser* » ainsi :

$$\overset{+}{C}=\overset{-}{C}-\overset{+}{C}=\overset{-}{C} \rightarrow \overset{+}{C}=C-C=\overset{-}{C}$$

A cette époque, l'électron n'avait pas encore fait son apparition en chimie, et l'on ne pouvait donner aucune signification précise à l'électrisation positive et négative des atomes. Bien mieux, les charges se superposaient à des liaisons simples et doubles, tandis que l'électrovalence, comme on l'a vu, constitue l'alternative d'une liaison non polaire, qu'elle remplace dans le processus d'activation. Enfin, il n'est pas nécessaire de supposer la neutralisation mutuelle des charges médianes : l'encadrement de chaque charge médiane par deux charges de signe contraire explique assez que la

bromuration ait lieu principalement, *mais non pas de façon exclusive*, aux extrémités de la chaîne.

b) *Caractère polaire des composés non saturés et conjugués.* — Bien que Thiele ait admis comme possible l'existence de charges électriques alternées sur les atomes d'un système conjugué, il ne paraît pas avoir fait de cette conception des applications déterminées. La conséquence, c'est qu'on a pris l'habitude de modifier ses formules, de telle façon que ses valences partielles donnent l'impression de covalences fractionnaires. Ainsi, on a donné à l'éthylène la formule I, au butadiène la formule II, et au benzène la formule III :

(i) ···CH²=CH²···

(II) ···CH²=CH=CH=CH²···

(IIi) CH / HC CH / HC CH / CH

Ces formules, tout à fait symétriques, sont dénuées de tout symbole qui pourrait suggérer une polarité, soit dans les atomes alternés d'un anneau benzénique, soit aux extrémités opposées d'une chaîne conjuguée. Cependant, d'après la théorie électronique, il y a nettement polarité pour la forme active de tout composé non saturé et conjugué, puisque les atomes flanquant la double liaison (ou les doubles liaisons terminales d'une chaîne conjuguée) portent des charges électriques opposées. En fait, on peut définir un système conjugué comme *celui dans lequel l'ionisation des doubles liaisons donne lieu sur les atomes consécutifs à une série régulière de charges alternativement positives et négatives.*

c) *Polarités concordantes et polarités discordantes.* — Pour Thiele, la conjugaison était un processus exothermique et tendait à accroître la stabilité d'un composé conjugué, comparée à celle d'un isomère non conjugué ; et, dans son mémoire, il essayait réellement de déterminer la « chaleur de conjugaison » pour quelques séries caractéristiques de composés. Suivant la définition de la conjugaison donnée dans le paragraphe précédent, si le développement d'une série concordante est un processus exothermique, celui d'une série discordante de polarités, telle que + — — + ou — + + —, serait un processus endothermique, une sorte de « conjugaison négative ». Un cas typique est celui de l'acide maléique, auquel Thiele attribue constamment une formule de composé conjugué, comme dans I. Toutefois, pour l'activation, il faut supposer que les oxygènes des deux carbonyles acquièrent chacun un signe négatif et tendent à former deux chaînes de polarités qui se croisent dans la liaison éthylénique, au centre de la molécule. Avec l'acide maléique on a, dans II, un exemple typique, non de conjugaison, mais de polarités contrariées :

(I) O=O—C=C—C=O (HO, H, H, OH)

(II) $\overset{-}{O}$—$\overset{+}{C}$—$\overset{?}{C}$—$\overset{?}{C}$—$\overset{+}{C}$—$\overset{-}{O}$ (HO, H, H, OH)

Si Thiele avait raison de considérer les acides maléique et fumarique comme des composés conjugués, ces acides et leurs dérivés devraient être plus stables que des composés analogues dépourvus de système conjugué. Si, d'autre part, on trouve là des exemples de polarités contrariées, ces composés devraient être moins stables que des isomères qui ne présenteraient pas cette particularité. On trouvera ci-dessous, trois groupes d'exemples où des polarités contrariées correspondent à une diminution de stabilité.

4. *Exemples de polarités contrariées.*

a) *Dérivés de l'acide maléique.* — (I). Un des exemples les mieux connus de la migration d'une double liaison est la conversion de l'acide citraconique en acide itaconique. On détermine cette migration par chauffage avec de la soude caustique concentrée. En opérant ainsi on développe au maximum le caractère polaire du composé par l'introduction des ions métalliques :

$$\begin{array}{c} CH^3.C.CO.ONa \\ \| \\ H.C.CO.ONa \end{array} \quad \begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} CH^2{=}C.CO.ONa \\ | \\ H^2C.CO.ONa \end{array}$$

Citraconate de sodium. Itaconate de sodium.

Quand on se place dans des conditions telles qu'il y ait relâchement des forces polaires, c'est-à-dire, quand on élimine les atomes métalliques, l'acide itaconique revient par distillation à l'état d'anhydride citraconique :

$$\begin{array}{c} CH^2{=}C.CO.OH \\ | \\ H^2C.CO.OH \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} CH^3.C.CO \\ \| \\ H.C{-}CO \end{array} \!\!> O$$

Acide itaconique. Anhydride citraconique.

On peut représenter ces réactions au moyen de formules polaires. On trouve donc dans le citraconate de sodium une longue chaîne d'atomes chargés, mais à polarités discordantes. Dans l'itaconate la chaîne est divisée en deux parties séparées par un atome saturé, mais les polarités sont toutes concordantes :

$$\begin{array}{c} CH^3.\overset{?}{C}.\overset{+}{C}\!\!<\!\!\begin{array}{l}\bar{O}\\ \bar{O}\end{array}\ \overset{+}{Na} \\ | \\ H.\underset{?}{C}.\overset{+}{C}\!\!<\!\!\begin{array}{l}\bar{O}\\ \bar{O}\end{array}\ \overset{+}{Na} \end{array} \quad \begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} \overset{+}{C}H^2.\bar{C}.\overset{+}{C}\!\!<\!\!\begin{array}{l}\bar{O}\\ \bar{O}\end{array}\ \overset{+}{Na} \\ | \\ H^2C.\overset{+}{C}\!\!<\!\!\begin{array}{l}\bar{O}\\ \bar{O}\end{array}\ \overset{+}{Na} \end{array}$$

Citraconate de sodium. Itaconate de sodium.

La transformation de l'acide citraconique en acide itaconique paraît alors résulter de l'élimination de polarités contrariées dans le groupe éthylénique central, avec remplacement de la longue chaîne de polarités discordantes par deux chaînes plus courtes de polarités concordantes.

(II). Le professeur J. F. Thorpe (*Trans. Chem. Soc.*, 1922, t. **121**,

p. 650, 1430 et suiv.) a fait une étude serrée de l'isomérie des acides des séries de I et de II.

$$\begin{matrix} R_1 \diagdown & & \diagup CO.CO.OH \\ & C & \\ R_2 \diagup & & \diagdown CH^2.CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R_1 \diagdown & & \diagup C(OH).CO.OH \\ & C & \vert \\ R_2 \diagup & & \diagdown CH.CO.OH \end{matrix}$$

(I). (II).

On n'a pu préparer l'acide III que sous la forme cétonique et l'acide IV que sous la forme hydroxylique :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup CO.CO.OH \\ & C & \\ CH^3 \diagup & & \diagdown CH^2.CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & \diagup CH^2.CH^2 \diagdown & & \diagup C(OH)CO.OH \\ CH^2 & & C & \\ & \diagdown CH^2.CH^2 \diagup & & \diagdown CH.CO.OH \end{matrix}$$

(III). (IV).

Mais en présence de soude caustique à 140°, les sels de sodium des deux diéthylacides V et VI sont réellement mis en équilibre :

$$\begin{matrix} CH^3.CH^2 \diagdown & & \diagup CO.CO.ONa \\ & C & \\ CH^3.CH^2 \diagup & & \diagdown CH^2.CO.ONa \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} CH^3.CH^2 \diagdown & & \diagup C(OH).CO.ONa \\ & C & \vert \\ CH^3.CH^2 \diagup & & \diagdown CH.CO.ONa \end{matrix}$$

38 0/0 (V). 62 0/0 (VI).

Toutefois, en aucun cas, on n'a produit l'acide maléique substitué VII, car celui-ci s'additionnait invariablement soit d'eau pour former les acides I et II, soit d'alcool pour former l'acide VIII.

$$\begin{matrix} R_1 \diagdown & & \diagup C.CO.OH \\ & C & \Vert \\ R_2 \diagup & & \diagdown C.CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R_1 \diagdown & & \diagup C(OC^2H^5).CO.OH \\ & C & \vert \\ R_2 \diagup & & \diagdown CH.CO.OH \end{matrix}$$

(VII) (VIII)

(III). On a préparé un éther de cette série sous trois formes isomériques (Goss, Ingold et Thorpe, *Trans. Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 327), pour lesquelles on a proposé les formules I, II, III et IV.

$$\text{(I)} \quad CH^3.C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup C.CO.OC^2H^5 \\ \vert \\ \diagdown CH.CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad \text{(II)} \quad CH^3.C \begin{matrix} \diagup C=C(OH).OC^2H^5 \\ \vert \\ \diagdown CH.CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

Forme cétonique. Forme énolique.

$$\text{(III)} \quad CH^3.C \begin{matrix} \diagup C.CO.OC^2H^5 \\ H \, \vert \\ \diagdown C.CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad \text{(IV) (1)} \quad CH^2{=}C \begin{matrix} \diagup CH.CO.OC^2H^5 \\ \vert \\ \diagdown CH.CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

Troisième forme (« normale »). Formule de Perkin.

En aucun cas, on n'a obtenu d'indication sur l'existence d'éthers

(1) Suggérée par le professeur W. H. Perkin comme une troisième forme possible de l'éther.

maléiques substitués, avec polarités contrariées, de formule V :

```
                    C.CO.OC²H⁵
(V)     CH³.CH<     ||
                    C.CO.OC²H⁵
```

b) *Dérivés de l'acide phtalique.* — (I). Les acides tétrahydrophtaliques se comportent exactement comme les acides citraconique et itaconique, l'acide symétrique passant à l'acide dissymétrique par chauffage avec l'hydroxyde de sodium mais retournant à la forme symétrique quand on le convertit en anhydride (von Baeyer, *Ann. Chem.*, 1890, t. **258**, p. 145).

```
       H²                          H
       C                           C
     /   \                       /   \\
 H²C       C.CO.ONa          H²C       C.CO.ONa
  |        ||           ->    |        |
 H²C       C.CO.ONa          H²C       CH.CO.ONa
     \   /                       \   /
       C                           C
       H²                          H²

       H²                          H
       C                           C
     /   \                       /   \\
 H²C       C.CO                H²C       C.CO.OH
  |        ||    >O     <-      |        |
 H²C       C.CO                H²C       CH.CO.OH
     \   /                       \   /
       C                           C
       H²                          H²
```

Polarités croisées. Polarités concordantes.

(II). L'observation de von Baeyer (*Ann. Chem.*, 1892, t. **269**, p. 170) est plus intéressante encore : par oxydation, l'acide dihydrophtalique perd de l'acide carbonique, en même temps que de l'hydrogène.

```
       H                   ┌      H            ┐          H
       C                   │      C            │          C
     /   \\                │    /   \\         │        /   \\
 H²C       C.CO.OH         │ HC       C.CO.OH  │     HC       CH
 H |       |         ->    │ ||       |        │ ->  ||       |
 H²C       C.CO.OH         │ HC       C.CO.OH  │     HC       C.CO.OH
     \   //                │    \   //         │        \   //
       C                   │      C            │          C
       H                   └      H            ┘          H
```

Acide dihydrophtalique. Acide phtalique. Acide benzoïque.

Dans le premier de ces acides, il y a deux courtes séries de polarités concordantes qui se contrarient au point où elles viennent se rejoindre. Dans le second acide, les polarités seraient contrariées des deux côtés de l'anneau, mais cet état de contrariété disparaît

complètement par l'élimination de l'acide carbonique, aboutissant finalement à l'acide benzoïque.

c) *Dérivés du benzène.* — Dans les dérivés du benzène, il se produit des polarités concordantes, lorsque, comme dans I et II, des substituants identiques sont en position *méta* l'un par rapport à l'autre, ou lorsque, comme dans III et IV, des substituants de polarité opposée sont en position ortho ou para.

On peut distinguer deux sortes de radicaux substituants. Dans le premier cas, l'atome qui s'attache directement à l'anneau est chargé positivement ou tend à devenir positif. Dans le second cas cet atome est négatif.

Polarités concordantes.

(I) Dinitrobenzène.

(II) Dérivé potassé de la résorcine.

(III) *o*-Nitrophénol.

(IV) *p*-Nitrophénol.

Il se produit des polarités contrariées lorsque des groupes similaires sont en position *ortho* ou *para*, et quand des groupes de polarité opposée sont en position *méta*. Néanmoins des composés de ce type apparaissent souvent comme sous-produits; il se peut même qu'ils apparaissent comme le produit principal de la réaction, par exemple dans la chloruration du nitrobenzène où le chlore semble polarisé positivement quand il pénètre dans l'anneau et négativement quand il le quitte. Dans de telles actions, la polarité des composés aromatiques n'a plus qu'une importance secondaire. Un autre facteur devient prépondérant : l'existence d'un mécanisme convenable pour l'introduction ou l'élimination des radicaux. Pourtant on peut citer l'action des bases sur les trinitrotoluènes dissymétriques comme exemple d'une réaction dans

laquelle des polarités contrariées deviennent concordantes, par suite du renversement de la polarité d'un substituant.

```
        CH³                              CH³
        |                                |
        C                                C
      / + \                            / + \
   HC-    -C.NO²          →         HC-    -C.NO²
    |      |                         |      |
   HC+    ?C.NO²                    HC+    +C.NH.CH³
      \ - /                            \ - /
        C                                C
        |                                |
        NO²                              NO³

        CH³                              CH³
        |                                |
        C                                C
      / + \                            / + \
NO².C-     -CH        →         NO².C-     -CH
    |       |                       |       |
   HC+    ?C.NO²                   HC+    +C.NH.CH³
      \ - /                            \ - /
        C                                O
        |                                |
        NO²                              NO²
```

Dans les composés nitrés, les polarités sont contrariées parce que les atomes d'azote unis à l'oxygène sont tous positivement chargés. Dans les composés basiques, au contraire, l'atome d'azote uni à l'hydrogène tend à devenir négatif, et par suite, les polarités deviennent concordantes.

5. *Ions multipolaires.*

Dans les précédents paragraphes de cette conférence, j'ai décrit la conversion des molécules neutres en formes ionisées, où des pôles de signe contraire apparaissent sur des atomes adjacents, mais toujours par couples, de façon que la charge nette de la molécule reste nulle. Je vais considérer maintenant le développement de pôles additionnels (également par couples) sur des ions déjà porteurs d'une ou de plusieurs charges électriques.

a) *Acides carboxyliques.* — On représente conventionnellement l'ionisation d'un acide carboxylique par des équations du type :

$$CH^3.C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \rightleftarrows CH^3.C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow \overset{-}{O}\end{matrix}\ \overset{+}{H}$$

Dans cette équation, l'ion contient des oxygènes de deux espèces ; l'un de ces atomes est neutre et doublement lié au carbone ; l'autre est lié au carbone par une liaison simple, mais est négativement chargé. Je suppose que quand l'ionisation a commencé au groupe hydroxyle, elle s'étend naturellement aussi au radical carbonyle et

donne naissance à un *ion multipolaire* porteur de deux charges négatives et d'une charge positive (charge nette — 1) :

$$CH^3.C\begin{matrix} \diagup O \\ \overset{-}{} \\ \diagdown O \end{matrix} \overset{+}{H} \rightarrow CH^3.\overset{+}{C}\begin{matrix} \diagup \overset{-}{O} \\ \overset{-}{} \\ \diagdown O \end{matrix} \overset{+}{H}$$

Ceci conduit immédiatement, pour les sels, à une formule qui a le même caractère symétrique que celle proposée par Hantzsch (*D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 1442) :

$$CH^3.\overset{+}{C}\begin{matrix} \diagup \overset{-}{O} \\ \overset{-}{} \\ \diagdown O \end{matrix} \overset{+}{Na} \qquad CH^3.C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}\Big\} Na$$

Formule polaire. Formule de Hantzsch.

On verra que d'après la formule polaire, ces sels contiennent un système conjugué de pôles + et — alternés et de plus elle montre ces pôles comme formant un anneau où chacun des pôles s'encadre de deux autres pôles de signe contraire. Elle explique donc clairement pourquoi l'acide acétique, comme le benzène, se comporte en composé saturé, de telle façon que l'acide acétique diffère de l'acétone précisément comme le benzène diffère de l'éthylène.

La récente étude cristallographique de l'acétate basique de glucinium par Bragg et Morgan (*Proc. Roy. Soc.*, 1923, A. 104, 437) est venue pleinement confirmer cette manière de formuler les acétates. Ce remarquable composé possède la formule $OGl^4(CO^2CH^3)^6$. A l'encontre de la plupart des sels basiques, on peut le distiller, et Urbain et Lacombe ont déterminé sa densité de vapeur (*C. R.*, 1901, t. **133**, p. 875; 1902, t. **134**, p. 773). D'après l'analyse des cristaux aux rayons X, l'oxygène se trouve au centre d'un tétraèdre dont les atomes de glucinium occupent les quatre sommets, les six groupes acétyle correspondant aux six arêtes. Le schéma ci-dessous donne en partie l'idée de la structure :

(Plan de) Gl O (Axe de symétrie)

$$\cdots\cdots O \cdots\cdots \begin{matrix} O \diagdown \\ \\ O \diagup \end{matrix} C.CH^3 \cdots \quad \longleftarrow$$

(symétrie) Gl O (binaire)

Ce schéma contient un plan de symétrie (1) et un axe binaire traversant la molécule, ce qui met en évidence *l'identité des deux oxygènes du groupe acétate*. Cette symétrie disparaît dans le propionate, puisque le groupe méthyle additionnel doit former un angle de 109° 1/2 avec l'axe binaire du cristal :

$$\begin{matrix} \overset{-}{O} \diagdown \\ \overset{-}{} \\ O \diagup \end{matrix} \overset{+}{C} - C \begin{matrix} \diagup H \\ - H \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

b) β-*Dicétones*. — Les β-dicétones sont remarquables par leur propriété de donner naissance à des dérivés d'un alcool isomère

(1) L'existence de ce plan est moins certaine que celle de l'axe.

(énolique) et, dans quelques exemples, de passer à l'isomère énolique par un processus d'isomérisation réversible. Thiele attribuait la formation de ces énols à une conjugaison, puisque les formes énoliques sont toujours conjuguées, tandis que les β-dicétones ne le sont pas Ainsi dans le cas de l'acétylacétone, les liaisons doubles sont séparées par deux liaisons simples si la forme est cétonique et par une simple liaison simple si la forme est énolique :

$$\begin{array}{ccccccccc} O & = & C & - & CH^2 & - & C & = & O \\ & & | & & & & | & & \\ & & CH^3 & & & & CH^3 & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccccccc} HO & - & C & = & CH & - & C & = & O \\ & & | & & & & | & & \\ & & CH^3 & & & & CH^3 & & \end{array}$$

β-Dicétone. Enol.

De même l'acétonylacétone, où trois liaisons simples séparent les doubles liaisons, peut fournir un diénol conjugué où les doubles liaisons ne sont séparées que par une liaison simple :

$$\begin{array}{ccccccccccc} O & = & C & - & CH^2 & - & CH^2 & - & C & = & O \\ & & | & & & & & & | & & \\ & & CH^3 & & & & & & CH^3 & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccccccccc} HO & - & C & = & CH & - & CH & = & C & - & OH \\ & & | & & & & & & | & & \\ & & CH^3 & & & & & & CH^3 & & \end{array}$$

γ-Dicétone. Diénol.

Si l'ont veut bien considérer que l'ionisation, une fois commencée, tend à gagner toute la molécule, on peut supposer que les dérivés sodés de l'acétylacétone et de l'acétylacétate d'éthyle sont tous deux complètement ionisés :

Ainsi : $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$

$$\begin{array}{ccccccc} \overset{+}{Na}\overset{-}{O} & - & \overset{+}{C} & - & \overset{-}{CH} & - & \overset{+}{C} - \overset{-}{O} \\ & & | & & & & | \\ & & CH^3 & & & & CH^3 \end{array}$$

$CH^3.CO.CH^2.CO.OC^2H^5$

$$\begin{array}{ccccccc} \overset{+}{Na}\overset{-}{O} & - & \overset{+}{C} & - & \overset{-}{CH} & - & \overset{+}{C} - \overset{-}{O} \\ & & | & & & & | \\ & & CH^3 & & & & OC^2H^5 \end{array}$$

En chaque cas, l'ion multipolaire porte 3 charges négatives et 2 positives, au total une charge — 1, de même que l'ion acétate, complètement ionisé, porte 2 charges négatives et une positive, charge nette : — 1.

Je vais maintenant considérer le rôle important que jouent ces ions multipolaires en chimie organique. Ils nous intéresseront pour trois raisons :

1° A cause de la formation des hydrures isomères, hydrures qui peuvent se transformer très facilement l'un dans l'autre. On rencontre donc très souvent parmi les composés de ce type le phénomène de l'isomérie dynamique;

2° En formant des dérivés métalliques ces ions multipolaires peuvent retenir des ions positifs métalliques par l'attraction simultanée de deux pôles négatifs. Aussi, les dérivés métalliques de ces ions sont presque toujours coordonnés;

3° Enfin, j'ai trouvé récemment des raisons de penser que les hydrures eux-mêmes peuvent être coordonnés, tout comme les composés métalliques.

Je me propose donc de parler des propriétés des ions multipo-

laires sous ces trois titres : isomérie dynamique, complexes métalliques coordonnés, et enfin, coordination des hydrures énoliques.

6. *Propriétés des ions multipolaires.*

a) *Isomérie dynamique. Electrotropie et prototropie.* — Une transformation isomérique peut comprendre le transfert (I) d'un radical, (II) d'un ion hydrogène ou proton, (III) d'un électron. On désigne ces trois classes par le terme général d' « isomérie dynamique ». Mais la seconde et la troisième sont si spéciales qu'il convient de leur donner des désignations spéciales. Je propose donc de nommer *électrotropie* la migration d'électrons qui accompagne par exemple la conversion d'une covalence en une électrovalence, et de même la transformation inverse d'une électrovalence et une covalence, telle que je l'ai décrite dans ma première conférence. De la même façon je propose de désigner sous le nom de *prototropie*, les transformations isomériques qui dépendent de la migration d'un atome d'hydrogène mobile, sous la forme d'un ion hydrogène ou proton (1).

Il est remarquable que daus la presque totalité des cas de prototropie qui ont déjà été étudiés, les deux isomères dérivent du même ion multipolaire. Par exemple, si on enlève l'atome d'hydrogène mobile aux formes cétoniques et énoliques de l'acétylacétone, on peut écrire les ions résultants selon I et II ; mais les formes complètement polarisées de ces ions sont identiques (voir formule III) :

(I) $O=C-\bar{C}H-C=O$ (avec CH^3 sur chacun des deux C terminaux)

Ion cétonique.

(II) $O=C-CH=C-\bar{O}$ (avec CH^3 sur chacun des deux C)

Ion énolique.

(III) $\bar{O}-\overset{+}{C}-\bar{C}H-\overset{+}{C}-\bar{O}$ (avec CH^3 sur chacun des deux $\overset{+}{C}$)

Ion multipolaire.

Ces ions sont alors tautomères, aux termes de la définition de van Laar, puisque ces ions sont « non pas isomères, mais identiques », je veux dire qu'ils représentent non pas des ions différents, mais des fonctions différentes d'un seul et même ion.

Dans quel cas trouverons-nous la prototropie? On la trouvera dans les hydrures d'ions multipolaires, à la condition que les

(1) Presque toutes les transformations isomériques classées par van Laar comme *tautomériques* sont de ce type, bien qu'en définissant ce terme, il établisse que les composés représentés par les deux formules sont, *non pas isomères mais identiques* (*D. ch. G.*, t. **19** p. 730). Jacobsen, sentant la nécessité d'un terme spécial pour l'isomérie de l'atome d'hydrogène mobile (*D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 1732, en pied de page : 1881, t. **21**, p. 2686, en pied de page) introduisit le mot *desmotropie* avec cette acception particulière. Cependant, immédiatement après, ce mot heureux fut détourné de son emploi par Hantzsch et Hermann (*D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2802), qui en tirent usage pour désigner les cas où on peut isoler les isomères labiles, et à présent on le prend généralement dans ce sens. C'est pourquoi je crois nécessaire de proposer un nouveau terme.

pôles négatifs ne soient pas identiques, comme ils le sont, par exemple, dans les ions sullate, carbonate, acétate, etc. Il y a une condition de plus, c'est que l'hydrogène doit conserver sa mobilité. L'isomérie devient alors dynamique an lieu d'être statique, et les hydrnres sont alors susceptibles de transformation isomérique réversible L'un des cas les plus simples d'*ion tautomère* est celui de l'ion thiocyauique. Cet ion, comme l'ion acétate, porte deux charges négatives et une charge positive, au total une charge nette égale à — 1. Mais du fait que les deux pôles négatifs sont dissemblables, cet ion peut donner naissance à deux acides, thiocyanique et isothiocyanique :

$$\bar{N}=\overset{+}{C}-\bar{S} \nearrow \quad HN=\overset{+}{C}-S \text{ ou } HN=C=S \longrightarrow CH^3-N=C=S$$

(Ac. isothiocyanique)

$$\bar{N}=\overset{+}{C}-\bar{S} \searrow \quad \bar{N}=\overset{+}{C}-SH \text{ ou } N\equiv C-SH \longrightarrow N\equiv C-S-CH^3$$

(Ac. thiocyanique)

Ion tautomère — Acides isomères — Ethers fixes

Ces deux acides sont labiles et n'ont jamais été isolés, mais leurs éthers sont stables et on les connaît depuis longtemps.

b) *Formation des dérivés métalliques coordonnés.* — La formule d'un dicétone considérée comme telle n'indique pas la possibilité de former un sel, et dès lors, il est remarquable qu'on ait pu préparer un si grand nombre de dérivés métalliques des composés de cette classe. Ainsi l'acétylacétone elle-même donne des dérivés des métaux suivants :

Métaux monovalents	Li, Na, K, Cs, Ag, Tl.
Métaux bivalents...........	Gl, Ca, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pd, Hg, Pt, VO, UO^2,
Métaux trivalents..........	Al, Se, V, Cr, Mn, Fe, Co, In, La, Sa, Nd, Pr, Nd, Ce.
Métaux tétravalents........	Zr, Ce, Th, U.

Quelques-uns de ces composés charbonnent quand on les chauffe ou sont hydrolysés par l'eau, mais la plupart peuvent être fondus sans décomposition et quelques-uns peuvent même être distillés. Ces dernières propriétés suggèrent avec force l'idée que le métal est uni avec deux atomes d'oxygène à la fois, de telle manière que l'affinité libre est réduite presque à zéro.

Dans le cas de l'acétate, j'ai suggéré qu'un ion métallique, attiré à la fois par les deux pôles négatifs, donne naissance, comme le supposait Hantzsch en 1917, à un composé symétrique; bien plus, dans ce composé il ne subsisterait aucune différence entre les liaisons simples et les liaisons doubles de la formule conventionnelle. Dans les dicétones, il y a même de meilleures raisons encore pour prévoir l'attraction de l'ion métallique par les deux atomes d'oxygène : en effet, le produit ainsi constitué contiendrait un *anneau conjugué de six atomes*, comparable à celui des composés aromatiques et il serait ainsi beaucoup plus stable que l'*anneau conjugué de quatre atomes* des acétates. On peut donc écrire symétriquement

les sels d'acétylacétone :

$$HC\overset{-}{}\!\left\langle\begin{array}{l}\overset{+}{C}Me\text{-}\overset{-}{O}\\ \overset{+}{C}Me\text{-}\overset{-}{O}\end{array}\right.\overset{+}{M} \quad \text{à comparer avec} \quad CH^3.\overset{+}{C}\left\langle\begin{array}{l}\overset{-}{O}\\ \overset{-}{O}\end{array}\right.\overset{+}{M}$$

Acétylacétonate. Acétate.

En ce cas aussi, on avait déjà soupçonné la symétrie (Morgan et Moss, *Trans. Chem. Soc.*, 1914, p. 105, 193) et, depuis, l'analyse par rayons X des composés de l'aluminium et du gallium l'a démontrée (Bragg et Morgan, *Proc. Roy., Soc.*, 1923, A. **104**, p. 442, en pied de page). Ce caractère symétrique se conserverait si, par suite d'un transfert d'électrons ou d'une mise au complet d'enveloppe électronique, le métal s'unissait aux deux oxygènes par des liaisons réelles, comme le concevait Sidgwick. Pourtant Sidgwick attribue une formule dissymétrique aux composés conjugués, puisqu'il représente la double liaison du groupe >C=O comme persistant sons forme de double covalence au lieu de subir l'ionisation.

Il est maintenant bien clair que la formation d'un anneau conjugué de six atomes est un facteur très important dans le processus de coordination. Il semble toutefois qu'il n'existe pas d'opposition fondamentale en ce qui concerne les modes d'enchaînement de l'atome métallique aux deux oxygènes terminaux de la chaîne conjuguée de l'anion multipolaire des acétates et des acétylacétonates :

$$\begin{array}{c}\overset{-}{O}-\overset{+}{C}-\overset{-}{O}\\ |\\ CH^3\end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c}\overset{-}{O}-\overset{+}{C}-\!\!-\overset{-}{C}-\overset{+}{C}-\overset{-}{O}\\ |\quad\;\; |\quad\;\; |\\ CH^3\;\; H\;\; CH^3\end{array}$$

Il existe seulement une différence dans la *stabilité* des dérivés métalliques, différence qu'on pourrait prévoir du fait que les acétates contiennent un anneau de quatre atomes seulement lorsque les acétylacétonates contiennent un anneau plus stable de six atomes.

Aussi, bien que, comparé à l'acétylatonate ferrique dont la stabilité est si remarquable, l'acétate ferrique paraisse peu stable, avec son hydrolyse facile et sa prompte décomposition au contact des réactifs de l'ion ferrique, il n'y a aucune raison de refuser à ce dernier composé une formule où le métal soit coordonné avec des couples d'atomes d'oxygène symétriquement placés. En fait, la coordination est démontrée par la couleur rouge du sel (Werner invoque cette couleur comme preuve de coordination, par exemple pour le fer de l'hémoglobine ; *Bull. Soc. Chem*, 1912 (4), t. **11**, p. 17). De même le formiate et l'acétate de cuivre, comme les autres sels de cuivre, se dissolvent dans l'eau et non dans le chlorolorme. Le butyrate et le valérate de cuivre se dissolvent dans le chloroforme et non dans l'eau, comme les acétylacétonates, qui sont manifestement coordonnés. Le propionate situé entre ces deux groupes de sels se dissout à la fois dans l'eau et dans le chloroforme. Pourtant il serait déraisonnable de prétendre que le butyrate est coordonné et non l'acétate. Il est beaucoup plus probable que, dans chaque cas, le métal du sel non dissocié se coordonne avec les deux oxygènes de l'anion multipolaire, mais il n'est

entraîné dans le solvant organique que si la chaîne hydrocarbonée est passablement longue. Si, d'autre part, la chaîne est suffisamment courte, le métal peut l'entraîner en solution aqueuse, précisément comme le radical hydrocarboné d'un savon. En solution aqueuse toutefois, il se produit aussi une ionisation, car le complexe n'est pas suffisamment stable pour résister à l'attraction mutuelle de l'eau et de l'ion métallique.

c) *Coordination des hydrures énoliques.* — Un anion monovalent avec trois pôles négatifs donnerait, en général, trois hydrures isomères, savoir, une cétone et deux énols, si les extrémités de la molécule sont dissemblables comme dans l'acétylacétate d'éthyle. Si l'on admet la possibilité de stéréoisomérie, il devrait y avoir une cétone et *quatre énols*. Dès lors, il est curieux que dans des cas de cette sorte, on n'ait pu séparer que deux isomères, savoir une cétone et *un énol* seulement. Cette remarque s'applique non seulement aux liquides (tels que l'acétylacétate d'éthyle) où les difficultés expérimentales de séparation sont grandes, mais aussi aux composés solides (tels que le benzoylcamphre) où l'on peut préparer facilement deux isomères et où les occasions n'ont pas manqué d'en déceler un troisième s'il eut existé. On n'en a pourtant découvert aucune trace; et les courbes de mutarotation qui donnent la vitesse de transformation d'un isomère dans l'autre présentent (au moins approximativement) la forme monomoléculaire simple qu'on peut prévoir dans la transformation réciproque réversible de deux isomères.

Ce fait remarquable trouve une explication simple (Lowry et Burgess, *Trans. Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2111) dans la coordination de l'ion hydrogène mobile par deux atomes d'oxygène, telle qu'on l'a discutée tout à l'heure pour le cas des ions métalliques. Si l'on admet que les formes énoliques du benzoylcamphre et du nitrocamphre sont coordonnées comme leurs dérivés métalliques, on peut représenter l'isomérie dynamique de ces deux composés ainsi qu'il suit :

$C^8H^{14}<(CH.C(C^6H^5)=O)(C=O)$ ⇄ $C^8H^{14}<(C^-(C(C^6H^5)^+ \; {}^-O))(C^+ \; {}^+H)(\bar{O})$

Dicétone (non coordonnée). — Enol coordonné.

$C^8H^{14}<(CH.NO^2)(C=O)$ ⇄ $C^8H^{14}<(C^-(\overset{+}{N}(\bar{O})^+ \; {}^-O))(C^+ \; {}^+H)(\bar{O})$

Nitrocétone (non coordonnée). — Enol coordonné.

La stabilité de l'énol, qui peut être préparé aussi facilement que la cétone, s'explique par le fait qu'il est coordonné en même temps que conjugué. Ceci explique également qu'on ne trouve aucun des énols non coordonnés qui seraient théoriquement possibles.

Par contraste, on peut remarquer que le pseudo-nitrocamphane, avec un système coordonné plus simple (comportant seulement un noyau de quatre atomes au lieu d'un noyau de six atomes), revient complètement et sans réversibilité, à la forme normale :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ C=\overset{++}{N}\left\langle\begin{array}{l}\bar{O}\\ \bar{O}\end{array}\right. \end{array}\right. \quad \overset{+}{H} \longrightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH.NO^2 \end{array}\right.$$

On voit que la conjugaison seule ne suffirait pas (comme le supposait Thiele) à convertir une dicétoue en un énol d'égale stabilité. Cette égale stabilité ne s'obtient que s'il se forme en même temps un anneau coordonné.

d) *Coordination et transformation isomérique.* — On a vu ci-dessus les deux principales propriétés d'un anion multipolaire : 1° Il peut fournir une série d'hydrures isomères, tous susceptibles d'une transformation isomérique réversible; 2° en attirant simultanément, sur deux pôles négatifs, un cation métallique (ou un proton), il peut donner lieu à des complexes coordonnés. Il est donc possible de prévoir que les deux phénomènes de coordination et d'isomérie dynamique qui, jusqu'ici, n'avaient pas été reliés l'un à l'autre, devront souvent apparaître ensemble. Cette prévision s'est déjà vérifiée dans le cas du benzoylcamphre; une préparation faite en vue d' « études sur l'isomérie dynamique » a servi de point de départ pour préparer une longue série de dérivés métalliques et la plupart d'entre eux ont donné tous les signes de la coordination. Ne doutons pas qu'en suivant cette direction on est entré dans un domaine qui sera fécond en *recherches nouvelles.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 27 JUIN 1924.

Présidence de M. JAVILLIER, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Eugène GALBRUN, Dr en pharmacie, 10, rue du Petit-Musc, à Paris.

M. Henri BERTONNIER, licencié ès sciences, Institut chimique, 67, rue Pasteur, à Lyon.

M. Jules FREYRE, chimiste à la C. N. M. C., Institut chimique, 1, rue Grandville, à Nancy, présenté par MM. GUNTZ et COURTOT.

M. Jean VALLÉE, villa Houdart, 3, quai de la Marne, à Alfort.

M. Sylvestre A. PETRESCO, licencié en pharmacie de la Faculté de Bucarest, 4, rue Unipea, à Craïova (Roumanie).

M. Alexandre POZNIAK, licencié ès sciences de l'Université de Pétrograd, 12, rue du Lunain, à Paris (XVIe).

M. M. SILBERG, ingénieur-chimiste chez Sauvage, 3, rue Gaillard, Paris (IXe).

L'ASSOCIATION DES INGÉNIEURS ET ÉLÈVES DE L'INSTITUT DE CHIMIE DE TOULOUSE, 17, rue Sainte-Catherine, à Toulouse.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le Dr Vladimir NJEGOVAN, professeur à l'école technique, Mazuranicévtz, 29, à Zagreb (Yougoslavie), présenté par MM. MOUREU et FOURNEAU.

Mlle MARTINEAU, licenciée ès sciences, chimiste, à Casablanca (Maroc), présentée par MM. JAVILIER et TIFFENEAU.

M. le Dr Ahmed Safa EL-KATEB, chimiste à Alep (Syrie), présenté par MM. DOURIS et KOHN-ABREST.

M. MAX ROGER, boulevard de Grenelle, à Paris, présenté par MM. BILLARD et ORÉKHOFF.

M. Victor SYNIEWSKI, professeur à l'École Polytechnique Lwow (Pologne), présenté par MM. MOUREU et FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

La Vie de J.-B. Dumas, par le général J.-B. DUMAS, son petit-fils (ouvrage dactylographié de 230 pages).

Un pli cacheté a été déposé par MM. FOURNEAU et TIFFENEAU à la date du 27 juin 1924.

Le Président fait part du décès de notre collègue M. Victor ROYOLE, assistant au Muséum national d'Histoire naturelle.

Sur quelques dérivés chlorés et bromés obtenus à l'aide du mélange des hydracides correspondants et de l'eau oxygénée.

M. BRETEAU communique un travail de M. LEULIER dont voici les conclusions : L'eau oxygénée en présence de HCl ou HBr peut, dans certains cas, remplacer les oxydants ou les chlorurants les plus violents tels que le chlorate ou le bromate de K, en donnant du chlore ou du brome naissants. La réaction est très régulière et se poursuit sans surveillance ; elle fournit des résultats intéressants pour l'halogénation des amines nitrées ou acétylées.

Sur la constitution des anhydrides de l'acide glutamique.

M. BLANCHETIÈRE communique un mémoire sur l'anhydride de l'acide glutamique. En condensant cet amino-acide par la chaleur en présence de glycérine on obtient, non l'acide pyrrolidone-carbonique que fournit le chauffage en présence de glycérine, mais un cyclopeptide, l'acide 2-5-diacipipérazine-3.6-dipropionique. Cet acide fournit même un double anhydride interne qui donne au cyclopeptide une structure tricyclique. Ce cyclopeptide traité par la baryte ou la soude fournit deux peptides A et B analogues aux peptides A et B obtenus par Ravenna aux dépens de l'acide aspartique. Ces deux peptides ont été isolés : 1° par cristallisation du mélange : l'un cristallise, l'autre reste sous forme sirupeuse ; 2° par traitement ménagé à l'acétate de plomb qui précipite l'un et pas l'autre ; 3° par traitement à l'alcool du mélange de sels de cuivre : l'un est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse, l'autre reste soluble et même reste soluble dans l'alcool éther. La formation de deux peptides aux dépens du cyclopeptide rend compte de la formation dans l'organisme des ω-dipeptides (carnosine), des ω-amino-acides (β-alanine, γ-amino-butyrique) : elle concorde avec les théories récemment émises par Abderhalden et Marston sur la constitution des matières albuminoïdes.

Aptitudes migratrices comparées des divers radicaux.

M. TIFFENEAU expose les résultats suivants obtenus en collaboration avec M. ORÉKHOFF et Mlle LÉVY.

Les aptitudes migratrices des divers radicaux cycliques et acycliques ont été étudiées comparativement en recourant à un système susceptible de donner lieu à des phénomènes migrateurs et dans lequel les radicaux à comparer sont opposés deux à deux.

$$\begin{array}{c} >C - C<^{R}_{R'} \\ \quad | \qquad | \\ \qquad\quad O \\ \qquad\quad | \end{array}$$

On voit que dans un tel système les radicaux considérés R et R sont placés dans des conditions identiques et que leur migration ne dépend que de leurs aptitudes propres. Ce système peut être réalisé soit en déshydratant des pinacones symétriques telles que RR'C(OH)-C(OH)RR' (procédé général), soit en déshydratant par SO^4H^2 concentré et non par SO^4H^2 dilué les glycols ArCHOH-C(OH)RR' (procédé ne s'appliquant surtout qu'à des radicaux acycliques), soit enfin en enlevant, par l'action du nitrate d'argent, de l'acide iodhydrique aux iodhydrines CH^2I-C(OH)ArAr' (procédé ne s'appliquant qu'aux radicaux cycliques). Les résultats obtenus jusqu'ici sont exposés ci-dessous :

Radicaux cycliques. — Les radicaux paratolyle et anisyle (paraméthoxyphényle) émigrent de préférence au radical phényle. Ces migrations sont exclusives. Les aptitudes migratrices des radicaux cycliques semblent donc aller de pair avec leurs capacités affinitaires et leurs grandeurs moléculaires. Il en est de même dans les rapports des radicaux cycliques avec les radicaux acycliques.

Radicaux acycliques (ou mixtes). — Le radical benzyle (mixte) possède les aptitudes migratrices les plus marquées. Les radicaux éthyle et *n*-butyle ont des aptitudes supérieures à celles du méthyle et du *n*-propyle. Ce dernier possède les aptitudes les moins marquées.

Benzyle > (Éthyle, *n*-Butyle) > Méthyle > *n*-Propyle

Ainsi, à l'exception du propyle, qui semble se comporter d'une manière anormale, les aptitudes migratrices des radicaux acycliques étudiés croissent dans le même sens que leurs grandeurs moléculaires et en sens inverse de leurs capacités affinitaires.

Conclusions. — Les aptitudes migratrices des divers radicaux cycliques et acycliques paraissent être en rapport plus constant avec les grandeurs moléculaires de ces radicaux qu'avec leurs capacités affinitaires. Ces dernières ne joueraient sans doute qu'un rôle secondaire dans les phénomènes migrateurs et la prédominance migratrice des radicaux cycliques sur les radicaux acycliques n'aurait plus le caractère paradoxal maintes fois signalé.

SÉANCE DU VENDREDI 11 JUILLET 1924.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. le Dr Vladimir NJEGOVAN, professeur à l'école technique, Mazuranicévtz, 29, à Zagreb (Yougoslavie).

Mlle MARTINEAU, licenciée ès sciences, chimiste, à Casablanca (Maroc).

M. le Dr Ahmed Safa EL-KABET, chimiste à Alep (Syrie).
M. MAX ROGER, boulevard de Grenelle, à Paris.
M. Victor SYNIEWSKI, professeur à l'Ecole Polytechnique, Lwow (Pologne).

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Albert COUDERC, 1, rue Grandville, à Nancy, présenté par MM. Ch. MOUREU et GUNTZ.

M. Edouard BARBE, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 16, rue des Arts, à Toulouse, présenté par MM. P. SABATIER et J. CAMPARDON.

M. Enrique MOLES, professeur à l'Université de Madrid, Jordan, 23, à Madrid, présenté par MM. Ch. MOUREU et A. LEPAPE.

M. MEREJKOWSKY, chimiste, ancien professeur à Petrograd, 30, rue de Châteaudun, à Paris, présenté par MM. A. HALLER et Ch. MOUREU.

M. le Dr A. TITOFF, 10, rue de La Motte-Piquet, Paris (XVe), présenté par MM. Ch. MOUREU et R. MARQUIS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Mécanisme de l'hydrogénation catalytique des phénols par le noir de platine, thèse de A. L. Berton (Nancy).

Contribution à l'étude de l'éther anesthésique, thèse de F. Athias (Alger).

Industrial fellowships of Mellon Institute of industrial research.

Un pli cacheté a été déposé par M. A. MAILHE, à la date du 7 juillet 1924.

Action des acides sur les pinènes.

M. DELÉPINE fait un exposé théorique des représentations des réactions entre les acides et les pinènes. Il montre, en particulier, comment les formules actuelles s'accordent avec la formation simultanée des dérivés fenchyliques et bornyliques. Ces transformations sont pour ainsi dire évidentes, lorsqu'à la notion de pont, on substitue celle de trois chaînons divergents, orientés dans trois plans différents, pour représenter les combinaisons dites bicycliques des séries envisagées.

En employant des projections, on voit que les dérangements de structure sont bien moindres qu'on ne se l'imagine.

Susceptibilité comparée de divers phosphates naturels envers les acides et sa détermination : I. par l'acide citrique ; II. par le potentiomètre.

I. — MM. G. ANDRÉ et H. COPAUX ont étudié la solubilité de divers phosphates naturels dans l'acide citrique en attaquant à froid, avec agitation continue d'une demi-heure, 5 gr. de ces phosphates, passant au tamis n° 100, par une solution d'acide citrique à 2 0/0 (500 cc.)

Ils montrent que le rapport entre l'acide phosphorique soluble

dans l'acide citrique et l'acide phosphorique total est très variable et indépendant de la dose de calcaire que contiennent les échantillons analysés : l'un d'entre eux, par exemple, malgré sa faible teneur en calcaire et sa haute teneur en acide phosphorique total donnant un coefficient de solubilité beaucoup plus faible que celui des autres échantillons, plus pauvres en acide phosphorique total, mais plus riches en calcaire.

Les auteurs rappellent que, dans le cas des scories de déphosphoration, on attribue à celles-ci une valeur commerciale et un pouvoir fertilisant d'autant plus élevés que la fraction de l'acide phosphorique susceptible de se dissoudre dans le réactif citrique est plus grande ; ils admettent en conséquence, que l'on peut étendre ce raisonnement aux phosphates naturels et leur attribuer des qualités fertilisantes d'autant plus marquées que le rapport précédent sera plus élevé. Il conviendra toujours, cependant, d'appuyer ces essais de laboratoire par des expériences culturales bien conduites.

Une apatite fluorée du Canada, exempte de calcaire, a fourni, dans les mêmes conditions de traitement, un taux de solubilité citrique notablement plus faible que ceux que présentaient les phosphates naturels : cette apatite était, cependant beaucoup plus riche en acide phosphorique total que ceux-ci. Or la pratique agricole a montré depuis longtemps que l'acide phosphorique des apatites était d'une assimilabilité difficile par les végétaux.

Les auteurs se proposent de revenir sur quelques-unes des particularités que présente la solubilité dans l'acide citrique des apatites en général.

II. — MM. H. Copaux et J. Daric ont traité la même question de l'inégale résistance des phosphates aux acides par une autre méthode, qui consiste à prendre un réactif acide quelconque, par exemple ClH $n/10$, et à mesurer au potentiomètre la baisse de titre qu'il a subie, après contact avec un excès de phosphate, jusqu'à saturation.

Le liquide d'attaque, additionné de quinhydrone, constitue, par liaison avec une électrode au calomel, une pile dont la f. é. m. est d'autant plus réduite que le phosphate est plus attaquable et qu'il a neutralisé une plus forte proportion d'acide.

Chaque sorte de phosphate se trouve ainsi affectée d'un coefficient donnant la mesure de sa susceptibilité aux acides.

Cette méthode, essayée sur une série de minerais phosphatés, les a classés exactement dans le même ordre que la solubilité citrique, plaçant au premier rang des phosphates les plus attaquables ceux de Tunisie.

Les auteurs se proposent de rechercher si le même procédé permettrait de caractériser des différences d'état physico-chimique entre des solides autres que les phosphates.

Sur les vitesses de déshydratation.

M. Guichard étudie la vitesse de déshydratation de l'alumine précipitée, par des pesées répétées, à température régulièrement croissante, suivant une méthode dont il a donné le principe.

Les courbes qu'il obtient n'indiquent pas l'existence d'un trihydrate dans ces précipités.

Les alumines précipitées à froid peuvent renfermer un bihydrate.

Les alumines chauffées à l'ébullition ou à plus haute température ne manifestent aucun hydrate défini.

Des expériences statiques montrent l'absence d'hydrates définis dans tous les échantillons d'alumine chauffés au delà de 200°.

Sur les β-alcoxy-α-bromobenzalacétophénones.

M. A. Gillet au nom de M. Ch. Dufraisse et au sien, expose les conditions dans lesquelles ils ont réussi à préparer les β-alcoxy-α-bromobenzalacétophénones : $C^6H^5.CO.CBr{=}C(OR).C^6H^5$, et décrit certaines propriétés remarquables de ces composés.

L'éthoxybenzalacétophénone, étudiée précédemment par MM. Dufraisse et Gérald, donne par bromuration un composé saturé :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5 \xrightarrow[(+Br^2)]{} C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}H}\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5$$

Ce dernier est très altérable : l'atome voisin de l'éthoxyle révèle une réactivité comparable à celle du brome des bromures d'acides.

L'eau, et même l'humidité de l'air, le transforme très rapidement en bromodibenzoylméthane : $C^6H^5.CO.CHBr.CO.C^6H^5$. Les alcools donnent, — par suite de la substitution de l'atome Br par un groupe alcoxyle, — des monoacétals de cette dicétone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}\overset{\displaystyle OR}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{C}}}}\text{-}C^6H^5$$

Ce sont des corps cristallisés incolores, stables à l'état de pureté. Les auteurs ont préparé, avec d'excellents rendements, les premiers termes de la série : les acétals simples méthylique, éthylique, propylique, ainsi qu'un acétal mixte :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}}}\text{——}\overset{\displaystyle OCH^3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OC^2H^5}{\underset{|}{C}}}}\text{-}C^6H^5$$

Ce dernier composé possède deux carbones asymétriques. Un des deux racémiques possibles a été isolé ; l'autre n'a été qu'entrevu et sa séparation présente des difficultés à cause de la grande facilité avec laquelle ces acétals se transforment en monobromodibenzoylméthane par hydrolyse sous l'action de la moindre trace d'acide.

Les monoacétals perdent quantitativement, vers 200°, une molé-

cule d'alcool, et se transforment en β-alcoxy-α-bromobenzalacétophénones :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(H)\text{-}C(OC^2H^5)_2\text{-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}C(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5$$

Ce sont des corps cristallisés, jaune pâle. Les dérivés méthoxylé, éthoxylé, propionylé ont été préparés.

Ils présentent d'intéressantes particularités cristallogéniques.

En 1922, le dérivé éthoxylé s'était présenté sous forme de lamelles en losanges, fondant à 65°. En 1923, lors d'une nouvelle préparation, le produit fondait, — non plus à 65°, — mais à 76°, et se présentait en tables prismatiques obliques. En s'efforçant d'élucider cette anomalie, les auteurs ont trouvé qu'il s'agissait d'une sorte de polymorphisme, analogue en tout point à celui de l'acide allocinnamique (Voir aussi Dufraisse, *Ann. Chim.* (9), t. **17**, p. 133). Le même dérivé éthoxylé peut prendre également une 3e forme F. 73°, et les trois variétés se transforment l'une dans l'autre avec la plus grande facilité (par amorçage des solutions ou des liquides de fusion, ces fluides paraissant identiques quelle que soit la forme qui ait servi à les préparer). Les solubilités sont également différentes ainsi que les stabilités : le corps le moins fusible est le moins soluble et aussi le seul stable ; le corps fondant à 65° est très instable et par suite très difficile à obtenir, si ce n'est en usant de précautions toutes spéciales pour éloigner les germes des autres formes (aseptie).

Le dérivé méthoxylé a été obtenu dans deux formes : l'une d'elle, F. 64° (instable), présente un cas d'isomorphisme très particulier avec la dibromobenzalacétophénone décrite par l'un des auteurs, $C^6H^5.CO.CBr{=}CBr.C^6H^5$. Des germes de ce composé amorcent la cristallisation de la forme instable F. 64°, dans les liquides surfondus ou les solutions sursaturées du dérivé méthoxylé.

Le dérivé dibromé étant stable, on a là un moyen aisé de reproduire cette forme instable, sans cela très difficile à obtenir. Le même isomorphisme se manifeste avec une des formes (F. 71°) de la diiodobenzalacétophénone $C^6H^5.CO.CI{=}CI.C^6H^5$.

Les auteurs font observer combien le remplacement du groupe $-OCH^3$ par l'atome -Br modifie peu les édifices cristallin et moléculaire, alors que le remplacement du même $-OCH^3$ par $-OC^2H^5$ les modifie beaucoup plus.

Ils annoncent qu'ils ont pu isoler tout récemment le second stéréoisomère éthylénique du dérivé méthoxylé et qu'ils poursuivent ces recherches.

Recherche et séparation de la fénone et du camphre.

M. A. Haller et Mme Bamart exposent un nouveau procédé de recherche de la fenchone dans le camphre ainsi que des essais en vue de la séparation des deux isomères camphre et fenchone.

Depuis les recherches de Bouchardat et de ses élèves, MM. Lafont et Tardy, on sait que la réaction additive des acides avec les pinènes donne lieu à la formation d'un mélange d'éthers des bornéols, isobornéols et du fenchol. Quand, après saponification, on soumet ensuite ces alcools à l'action des agents oxydants, on obtient du camphre souillé de fenchone.

Dans une note récente, M. Delépine a montré comment, au moyen des oximes, on pouvait caractériser le fénone dans le camphre. Wallach a, d'un autre côté, décrit, en 1893, un procédé basé sur la préparation des semicarbazones, qui permet de déceler le camphre dans la fénone.

Au cours de recherches effectuées avec un camphre gauche industriel, recherches où intervenait l'amidure de sodium, nous avons été surpris de rencontrer parmi les produits de nos traitements un corps blanc, cristallisant au sein de l'éther en paillettes fondant à 91° et dont l'analyse a donné des chiffres répondant à ceux de la dihydrofencholamide :

$$C^6H^{10}\left\langle\begin{array}{l}CH\left\langle\begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\right.\\CONH^2\end{array}\right.$$

Le mélange de cette amide avec un produit d'une autre provenance fond exactement à la même température de 94 à 94°,5.

Cette observation nous a conduit à chauffer pendant 6 heures 100 gr. du camphre gauche employé avec 28 gr. d'amidure de sodium au sein de 150 gr. de toluène. Après refroidissement la solution est traitée par de l'eau, qui décompose le camphre sodé sans atteindre l'amide, et le liquide est desséché sur du sulfate de sodium anhydre.

Pour séparer la dihydrofencholamide il suffit d'éliminer par distillation le carbure et le camphre et de recueillir les fractions qui passent de 180 à 185 sous 13 mm.

Mises à cristalliser dans l'éther, elles fournissent l'amide avec son point de fusion de 94 à 94°,5.

Cette réaction permet non seulement de déceler facilement la présence de la fenchone dans le camphre, mais encore de l'en séparer. Il suffit d'opérer comme nous venons de l'indiquer en employant un peu plus que la quantité théorique d'amidure pour transformer tout le camphre en dérivé sodé et la fenchone en dihydrofenchol-amide sodée. Dans cette opération tout le camphre est régénéré tandis que son isomère est perdu en tant que fenchone.

Le problème inverse présente plus de difficultés, surtout quand il s'agit de mélanges relativement pauvres en fenchone. On réussit à les enrichir en cette dernière cétone en les soumettant à une série de fractionnements dans le vide à l'aide d'une colonne Vigreux de 80 à 90 cm. de haut, et en suivant la concentration au polarimètre, mais on n'arrive jamais à une séparation même approchée.

De nombreux essais ont été entrepris pour fixer le camphre ou le faire entrer dans des combinaisons auxquelles la fenchone ne se prête pas. Nous avons notamment traité des mélanges à teneur connue de camphre par la quantité voulue d'amidure de sodium

pour former du camphre sodé, et distillé sous pression réduite la masse ainsi produite. Le liquide obtenu ne renfermait que peu de camphre, mais la majeure partie était constituée par un produit de décomposition de la fénone et du camphre.

Dans un autre essai nous avons traité le camphre, sodé au moyen de l'amidure, par de l'aldéhyde benzoïque en vue de la formation du benzalcamphre et distillé le produit de la réaction après un traitement préalable par de l'eau. La fénone isolée contenait encore du camphre.

Nous continuerons ces études sur de plus grandes quantités de matière.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 26 JUIN 1924.

Présidence de M. POLONOVSKI, *président.*

M. PASCAL a obtenu les métaphosphates en déshydratant les phosphates monométalliques par le chlorure de thionyle à la température ordinaire. La réaction est plus rapide à l'ébullition, plus facile avec le phosphate de potassium; il faut employer un sel très finement pulvérisé.

Il se dégage uniquement du gaz sulfureux et de l'acide chlorhydrique :

$$PO^4H^2M + SOCl^2 = SO^2 + 2HCl + PO^3M$$

Le sel obtenu est déliquescent et paraît être le monométaphosphate; il forme une masse gommeuse difficile à débarrasser complètement du chlorure de thionyle en excès. Lorsque ce départ est réalisé par une chauffe trop brutale, du chlorure de phosphoryle se dégage et il se forme un chlorure métallique :

$$PO^3M + 2SOCl^2 = POCl^3 + 2SO^2 + MCl$$

Des réactions comparables permettent de passer des phosphates bimétalliques aux pyrophosphates.

Electrolyse des dissolutions étendues des acides gras; par M. E. DOUMER. — Dans l'électrolyse de ces acides (ac. formique, ac. acétique, ac. butyrique, ac. caproïque) en dissolutions étendues on observe un dégagement abondant, au pôle positif, d'oxygène et d'oxyde de carbone, seuls; on ne trouve pas dans le gaz recueilli, ni dans la liqueur, trace d'acide carbonique, d'hydrogène, ni de carbures d'hydrogène, contrairement à ce que l'on observe dans l'électrolyse des sels parfaitement neutres de ces acides.

M. Doumer conclut de ces faits que dans ces dissolutions acides

l'eau de la dissolution est partiellement ionisée en OH et H. Dans ces conditions la présence de l'oxygène s'explique par l'action des deux ions RCOO et OH se trouvant dans la sphère d'action l'un de l'autre au moment de leur libération, qui régénère l'acide et dégage de l'oxygène. La présence de l'oxyde de carbone s'explique par l'action de l'oxygène naissant sur des molécules non ionisées de l'acide, ou sur des ions de cet acide qui, au moment de leur décharge, se trouvent en présence d'ions oxygène nouvellement libérés.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

Séance du 20 juin 1924.

Présidence de M. P. Job, *président.*

MM. V. Grignard et R. Stratford, en vue d'apporter une contribution à la recherche du mécanisme du cracking des pétroles, ont étudié l'action de $AlCl^3$ (20 à 30 0/0 en poids) sur un certain nombre d'hydrocarbures purs, cyclohexaniques et aliphatiques saturés, à des températures comprises entre 120° et 150°.

Les hydrocarbures étudiés jusqu'à présent sont les suivants : cyclohexane, méthylcyclohexane, les trois diméthyl-, le *m*-diéthyl-, les *n*-propyl et isopropyl, les *n*-butyl, sec. butyl- et tert. butyl-, les *n*-amyl et isoamyl-cyclohexanes ; l'octane, le décane et l'heptadécane normaux, le diisobutyle et le diisoamyle.

Voici les résultats principaux qui se dégagent de ce travail (voir pour les détails la thèse de R. Stratford, Lyon, 1924) :

1° Le cyclohexane et le méthylcyclohexane ne sont pas modifiés. Les diméthylcyclohexanes *o.* et *p.* s'isomérisent en méta, le *p.* moins facilement que l'*o.*

2° Les dérivés à chaîne latérale en C^2 ou C^3, ramifiés ou non, ne subissent que très faiblement le cracking, c'est-à-dire qu'une légère portion (1 à 5 0/0) est dédoublée en carbure saturé correspondant au radical aliphatique et en cyclohexène qui se polymérise en présence de $AlCl^3$. Mais, d'autre part, tout le reste du produit initial est isomérisé ; la chaîne latérale donne naissance à autant de groupement CH^3 qu'elle contient d'atomes de C et ceux-ci se fixent sur le noyau, en méta les uns par rapport aux autres.

Le *m*-diéthylcyclohexane est surtout transformé en tétraméthylcyclohexane mais quand les deux radicaux « éthyl » se détachent, ils se soudent en butane.

3° Avec les 3 butylcyclohexanes, le cracking augmente un peu (13 à 15 0/0) ; avec le normal et le secondaire, l'hydrocarbure libéré est du *n*-butane, le tertiobutylcyclohexane donne un mélange des deux butanes. Le reste de l'hydrocarbure initial est transformé en un mélange de tétraméthylcyclohexanes.

4° Les amyl- et isoamylcyclohexanes présentent un fait nouveau. Le cracking est beaucoup plus important (70 et 42 0/0) mais c'est encore du butane normal qui se sépare. Il y a donc rupture de la chaîne, non plus à son origine, mais entre les premier et deuxième atomes de C. En correspondance avec ce phénomène, il se fait du méthylcyclohexane.

L'isomérisation se produit, comme précédemment, sur le reste du composé primitif et conduit à un mélange de tétraméthyl- et de pentaméthylcyclohexanes.

Ainsi, les cyclohexanes substitués subissent une double transformation : un cracking dont l'importance, nulle au début, augmente avec la longueur de la chaîne et une isomérisation qui conduit uniquement à des polyméthylcyclohexanes.

5° Les hydrocarbures aliphatiques étudiés ont manifesté une propriété encore insoupçonnée. Le crackiug sépare dans tous les cas du butane normal et aussitôt que la chaîne devient assez longue, c'est-à-dire à partir des décanes, elle se coupe simultanément par les deux extrémités. Bien entendu, comme précédemment le tronçon non saturé se polymérise plus ou moins.

Cet ensemble de résultats semble donc manifester nettement une aptitude particulière, aussi bien des chaînes latérales cyclohexaniques que des chaînes aliphatiques, à donner du butane normal sous l'action de $AlCl^3$. Les proportions varient avec la température, la durée du chauffage et la quantité de catalyseur, mais le phénomène reste le même.

On peut, dans une certaine mesure, expliquer ces faits, en s'appuyant sur la théorie de « l'affinité variable » de Meerwein et de Orékhoff, mais un certain nombre de points restent obscurs et appellent de nouvelles expériences. En particulier, il y aurait lieu d'examiner le cas des cyclohexanes substitués par des chaînes supérieures à C^5 et, dans la série aliphatique, les nonanes et les chaînes ramifiées ailleurs qu'à l'extrémité. D'autre part, les cyclopentanes sont à étudier en entier.

Enfin, il y a lieu de rechercher dans quelles conditions et sous l'influence de quels catalyseurs peuvent se former ou se rompre les cycles en C^5 et C^6, pour ne parler que des plus importants.

MM. V. Grignard, J. Dœuvre et R. Escourrou répondent à une récente note de M. Verley (*Bull.* 1924, p. 609) qui conteste la possibilité d'employer la méthode d'oxydation par l'ozone pour doser le mélange des deux formes α et β de la méthylhepténone naturelle. M. Verley invoque à l'appui de son affirmation, qu'il a autrefois obtenu, par ozonisation de l'eugénol, une certaine quantité de vanilline à côté de l'homovanilline, produit normal.

Cette objection ne pourrait avoir de valeur que s'il était démontré que l'eugénol ne contient pas, à l'état naturel, une certaine quantité d'isoeugénol. Il est tout à fait vraisemblable, au contraire, que l'on soit en présence d'un mélange des deux formes, comme dans le cas de la méthylhepténone. Pour ce dernier corps les auteurs ont fait un nouvel essai en partant d'un citral fourni par la maison Bernard Escoffier de Grasse et isolé par simple rectifi-

cation de façon à éviter toute isomérisation par action des réactifs. L'ozonisation a donné, par dosage de l'acétone, 90 0/0 de la forme β.

La méthylheptènone qui en résulte par action de la soude à 1 0/0 devrait, d'après M. Verley (*Bull.*, 1919, p. 78), être constituée à peu près uniquement par la forme α. Cependant les auteurs ont trouvé par l'ozone : forme α, 7 à 8 0/0; forme β, 93 0/0.

Même en oxydant cette cétone sans précautions spéciales par la méthode de Tiemann et Semmier (MnO^4K, puis CrO^3) alors que M. Verley n'a trouvé que des traces d'acétone, les auteurs en ont obtenu 82 0/0, chiffre peu inférieur à celui fourni par l'ozonisation.

Les deux méthodes se contrôlent donc réciproquement au degré de précision près.

M. Leers, au nom de M. Locquin et au sien, décrit quelques nouvelles pinacones du type :

$$(R)(CH^3)=C(OH)-C(OH)=(CH^3)^2$$

qui ont été obtenues par application des procédés antérieurement décrits par MM. Locquin et Sung.

Le processus des réactions consiste à partir des *cétones* aliphatiques saturées $R-CO-CH^3$ qu'on transforme d'abord, par action de l'amidure de sodium et de l'acétylène, en *dialcoyl éthinyl carbinols* $(R)(CH^3)=C(OH)-C\equiv CH$. [Locquin et Sung, *Bull.* (4), t. **35**, p. 597)].

Ces derniers alcools sont alors hydratés au moyen du sulfate mercurique, ce qui conduit aux *α-hydroxycétones* correspondantes $(R)(CH^3)=C(OH)-CO-CH^3$. (Locquin et Sung, *loc. cit.*, p. 605) qu'on traite finalement par CH^3MgI pour avoir les *pinacones* désirées.

Les auteurs ont reconnu qu'il y avait grand avantage à effectuer cette opération en faisant tomber 1 mol. de cétone hydroxylée, dissoute dans deux fois son poids d'éther anhydre, dans 2 1/2 à 3 molécules de CH^3MgI en solution dans environ 600 cc. d'éther, *maintenu constamment en mouvement* au moyen d'un agitateur à palettes *et refroidi au-dessous de 0°* : on chauffe ensuite très doucement, pendant 6-8 heures, au réfrigérant à reflux, décompose finalement par l'eau glacée acidulée, extrait plusieurs fois à l'éther et rectifie dans le vide. Dans ces conditions, les rendements atteignent parfois 85 0/0 de la théorie.

Ainsi ont été préparés les corps nouveaux suivants :

1° A partir de la méthy-*n*-propylcétone : le *n-propyl-triméthyl-glycol* $(n.C^3H^7)(CH^3)C(OH)-C(OH)(CH^3)^2$. ($Eb_{11} = 96-97°$; F. 37-30°; R^t 85 0/0.)

(Voir Locquin et Sung, *loc. cit.*, p. 604, pour les composés intermédiaires.)

2° A partir de la méthylisopropylcétone : l'*isopropylméthyl-éthinylcarbinol :* $(C^3H^7_{iso})(CH^3)=C(OH)-C\equiv CH$. (Eb. = 133°, $D^{15}_{4} = 0,876$, $n^{15}_{D} = 1,439$; R^t obs. 33,63; R^t calc. 34,06.) La *cétone hydroxylée :* $(C^3H^7_{iso})(CH^3)=C(OH)-CO-CH^3$. (Eb. = 163-165° ou 58° sous 16 mm., $D^{4}_{4} = 0,951$) dont la semicarbazone fond à 194°. L'*isopropyltriméthylglycol :* $(C^3H^7_{iso})(CH^3)=C(OH)-(OH)C<(CH^3)^2$. ($Eb_{14} = 93-96°$; R^t 68 0/0.)

3° A partir de la méthyl-*n*-butylcétone : le *n-butylméthyléthinylcarbinol :* $(C^4H^9_n)(CH^3)=C(OH)-C\equiv CH$. ($Eb_{12} = 63°$, $D^0_4 = 0,860$, $n^{14}_D = 1,439$; R^t obs. 38,54; R^t calc. 38,67) qui donne un allophanate fondant à 126-127°. La *cétone hydroxylée :* $(C^4H^9_n)(CH^3)=C(OH)-CO-CH^3$ ($Eb_{10} = 74°$. $D^0_4 = 0,931$) dont la semicarbazone fond à 152°. Le *n-butyltriméthylglycol :* $(C^4H^9_n)(CH^3)=C(OH)-C(OH)(CH^3)^2$. ($Eb_9=103$. P. F. 27-28°; R^t 82 0/0.)

4° A partir de la méthylisobutylcétone : l'*isobutylméthyléthinylcarbinol :* $(C^4H^9_{iso})(CH^3)=C(OH)-C\equiv CH$. ($Eb_{10}=51$-52° ou 148° sous 750. $D^{12}_4 = 0,859$; $n^{12}_D = 1,438$; R^t obs. 38,47, R^t calc. 38,67.) La *cétone hydroxylée :* $C^4H^9_{iso}(CH^3)=C(OH)-CO-CH^3$. ($Eb_{12}=69$-70°; $D^0_4=0,930$; semicarbazone fondant à 164°.) L'*isobutyltriméthylglycol :* $(C^4H^9_{iso})(CH^3)=C(OH)-(OH)C<(CH^3)^2$. ($Eb_{13} = 102°$; R^t 76 0/0.)

5° A partir de la méthyl-*n*-amylcétone : le *n-amylméthyléthinylcarbinol :* $(C^5H^{11})(CH^3)=C(OH)-C\equiv CH$. ($Eb_{10} = 75°$; $D^{10}_{10} = 0,863$; $n^{10}_D = 1,443$; R^t obs. 42,95; R^t calc. 43,28.) La *cétone hydroxylée :* $(C^5H^{11}_n)(CH^3)=C(OH)-CO-CH^3$ ($Eb_9 = 85$-86°; $D^{11}_4 = 0,914$) dont la semicarbazone fond à 139°), et le *n-amyltriméthylglycol :* $C^5H^{11}_n)(CH^3)=C(OH)-(OH)C(CH^3)^2$. ($Eb_9 = 115°$; P. F. 29-30°; R^t 85 0/0.)

Le but poursuivi est d'étudier les résultats auxquels conduit la déshydratation des nouvelles pinacones en question; expériences qui seront incessamment décrites. (Voir Locquin et Leers, *C. R.*, fin juiu 1924.)

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 15 MAI 1924

Présidence de M. Berg, *président.*

M. Tian expose le résultat de recherches faites avec Mlle Corrieras et M. Calvet sur : *La fusion du sucre et quelques propriétés du sucre surfondu.*

Le point de départ de ce travail était de vérifier que la solubilité, dans divers solvants, d'un corps surfondu était au moins égale à celle du même corps cristallisé. Le saccharose a été choisi parce que ce corps paraissait s'obtenir facilement en surfusion et rester longtemps à cet état. En fait la fusion sans altération sensible du sucre a été difficile à réaliser et le sucre surfondu s'est montré peu stable et d'autant moins qu'il était plus pur. Ce travail dont on donnera ultérieurement un exposé détaillé comporte trois parties.

Contrôle de la pureté du sucre surfondu.

Dans les premières expériences de fusion on a utilisé le polarimètre et la liqueur de Fehling; puis, avec des sucres de plus en plus purs, on déterminait le pouvoir réducteur seulement. A cet

effet, les solutions étaient traitées d'abord par la liqueur Boettger et on évaluait ensuite la réduction par dosage colorimétrique; pour ce dosage une liqueur semblablement traitée contenant le même poids de saccharose et une quantité connue de sucre interverti servait de terme de comparaison.

Fusion du sucre.

Des nombreux procédés essayés pour fondre le sucre non seulement à la plus ***basse température*** possible, mais encore dans le ***minimum de temps***, le meilleur a été de plonger ***complètement*** le sucre, étendu en couche de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, dans un bain de mercure à 190° environ, puis de refroidir brusquement ce bain. La fusion et le refroidissement de 1 gr. de sucre occupant une surface de 30 cm^2 demandent ainsi 7 secondes. La proportion de corps réducteurs, exprimée en sucre inverti, est de 3 millièmes environ.

Etude de quelques propriétés du sucre surfondu.

a) Solubilité.

Le sucre surfondu est *au moins* 3, 5 fois plus soluble dans l'eau à 20° que le sucre cristallisé. A cause des grandes difficultés de la dissolution dues à l'extrême viscosité des solutions et à l'impossibilité de prolonger le contact (la liqueur sursaturée par rapport au sucre cristallisé se prend vite en masse cristalline), on peut penser que le sucre surfondu, à 20°,4 a été dissous à raison de 6, 8 gr. par cm^3 d'eau, est très vraisemblablement beaucoup plus soluble encore, peut-être miscible à l'eau en toutes proportions.

Avec l'alcool méthylique à 99 0/0 la solubilité est environ 25 fois plus grande à l'état surfondu; avec l'alcool éthylique absolu 20 fois; avec l'alcool propylique normal 4 fois; avec l'acétone 2 fois. Dans l'éther et le benzène, comme pour le sucre cristallisé, aucune solubilité n'a pu être appréciée.

Les solutions précédentes, tout au moins dans l'eau et les premiers alcools, sont très instables. Elles abandonnent l'excès de sucre à l'état cristallisé, soit spontanément (quelquefois après quelques minutes), soit immédiatement après addition d'un germe.

b) Hygroscopicité.

Tandis que le sucre ordinaire n'est pas déliquescent dans les conditions hygrométriques habituelles, le sucre surfondu attire vite l'humidité de l'air. Par exemple avec une atmosphère contenant de la vapeur sous une pression de 3,7 mm. (air à 20° en contact avec une solution de SO^4H^2 à 59 0/0) le poids de sucre augmente tant que la cristallisation ne s'est pas amorcée; il se fixe 1 centigramme d'eau par heure et par décimètre carré de sucre.

Cette hygroscopicité s'explique facilement : c'est une conséquence de la solubilité considérable du sucre surfondu qui peut donner ainsi, malgré son grand poids moléculaire, des solutions ayant une très faible tension de vapeur.

c) Stabilité.

1° Exposé à l'air du laboratoire, le sucre surfondu est d'autant plus apte à se transformer qu'il est plus pur. Tandis que les variétés impures se conservent sans modification sensible plusieurs jours et souvent plusieurs semaines, le sucre surfondu pur perd sa transparence au maximum après 48 heures.

2° Toutefois, on n'a jamais pu déceler un commencement de cristallisation certaine avant quelques heures, temps au bout duquel la sursaturation des solutions sucrées obtenues au moyen du sucre surfondu a généralement cessé. Donc, et c'est ce que l'expérience vérifie, la transformation du sucre surfondu en masse cristalline doit être hâtée si l'on humecte la surface du sucre avec une trace d'eau.

3° La propriété du sucre surfondu d'attirer l'humidité de l'air doit enfin laisser prévoir que l'eau possède ce pouvoir catalytique même si elle est à l'état de vapeur dans l'atmosphère en contact. L'expérience vérifie encore cette conclusion; mais un fait inattendu et très intéressant paraît se présenter : *la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère semble être absolument nécessaire pour déterminer la transformation.* En effet des lamelles de sucre surfondu de 3 dixièmes de millimètre en présence de P^2O^5 se sont ainsi conservées jusqu'ici (depuis plus de 6 semaines) sans aucune modification tandis que d'autres lamelles du même sucre en présence de $SO^4Cu.5H^2O$ (dont la tension de vapeur à 20° est de 5 mm.) sont devenues entièrement opaques deux jours après.

Sur quelques composés de l'acide gluconique.

M. Timon-David a constaté que divers sels de l'acide glucouique dissolvent avec facilité l'oxyde d'antimoine ou l'hydrate cuivrique. Tels sont les gluconates de plomb, de calcium, de sodium, de potassium et d'ammonium. Il a pu obtenir un gluconate antimonio-plombique en saturant à l'ébullition pendant 24 heures une solution de gluconate de plomb acide par l'oxyde d'antimoine. Ce composé cristallise parfaitement; il est soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble à froid. Il parait avoir la constitution suivante :

$$\begin{matrix} CH^2OH\text{-}(CHOH)^3\text{-}CHO(Sb=O)\text{-}COO \\ CH^2OH\text{-}(CHOH)^3\text{-}CHO(Sb=O)\text{-}COO \end{matrix} \Big> Pb$$

qui en fait un émétique du gluconate de plomb. L'analyse a donné les résultats suivants :

	Calculé 0/0	Trouvé 0/0
Antimoine	27.6	27.7
Plomb	23.8	23.9

Ce corps renferme 6 molécules d'eau de cristallisation.

L'auteur a encore obtenu un gluconate cupro-ammoniacal qui forme des cristaux bleus, à faces courbes et un gluconate cupro-potassique, en belles aiguilles bleues.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 28 JUIN 1924.

Présidence de M. GUNTZ, *président.*

MM. BOURION et ROUYER exposent les résultats obtenus par la méthode ébullioscopique dans la recherche des sels doubles entre le cyanure mercurique et les halogénures alcalins et alcalino-terreux.

Le cyanure mercurique, bien que formé par l'union d'un acide très faible et d'une base faible, donne lieu à d'excellents paliers d'ébullition sans hydrolyse appréciable, et une constante ébullioscopique normale égale à 5°,13. Ces faits s'interprètent par la faible constante de dissociation ionique de ce sel ($Ks = 10^{-16}$). En ce qui concerne les mélanges avec les halogénures alcalins, ils démontrent que les phénomènes observés sont attribuables seulement à la formation de sels doubles et non à un échange des ions antagonistes.

Pour les chlorures alcalins (M=Am, K, Na, Li) bromure et iodure de potassium la méthode permet de caractériser en solution les sels $Hg(CN)^2$-MCl ; $Hg(CN)^2$-KBr ; $Hg(CN)^2$-KI, tous isolés à l'état solide). Pour les chlorures alcalino-terreux, le Ba se sépare nettement du Ca et Sr en donnant le sel $2Hg(CN)^2$-$BaCl_2$ (comme à l'état solide), tandis que l'on obtient les sels doubles $Hg(CN)^2$-$CaCl_2$ et $Hg(CN)^2$-$SrCl^2$ (non signalés à l'état solide).

Le $MgCl^2$ donne avec le $Hg(CN)_2$ la combinaison équimoléculaire : $Hg(CN)^2$-$MgCl^2$.

Complétant l'étude par voie ébullioscopique de l'association moléculaire des polyphénols, M. ROUYER confirme les résultats déjà signalés pour l'hydroquinone (*Bull. Soc. Ch.* (4), t. **35**, p. 28). Aux faibles concentrations ($C < 1$ à 1,25M) les diphénols et le pyrogallol donnent en solution aqueuse un équilibre entre les molécules simples et les molécules doubles (moyenne des constantes d'équilibre : $K^2 = \frac{C^2{}_{AB}}{C_{(AB)^2}}$ 1,04 (pyrocatéchine) ; 2,22 (résorcine) 2,24 (hydroquinone) : 5,48 (pyrogallol). Aux concentrations plus élevées (étudiées jusqu'à 2 M) l'équilibre s'établit entre les molécules simples et les molécules triples [$K^3 = \frac{C^3{}_{AB}}{C_{(AB)^3}}$: 1,83 (pyrocatéchine) ; 5,29 (résorcine ; 4,51 (hydroquinone) ; 10,46 pyrogallol].

MM. A. GUNTZ et F. BENOIT ont étudié l'électrolyse des sels solides qui deviennent conducteurs avant leur température de fusion.

Avec les chlorures de Baryum et de Strontium, Il se forme à la cathode des sous-sels analogues à ceux obtenus par fusion du métal et du sel.

Les autres chlorures comme NaCl sont conducteurs également avant leur fusion. Il se produit un composé solide cristallin, où au microscope on ne distingue pas de globules métalliques et qui décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène.

Les auteurs se proposent de déterminer la conductibilité de divers sels solides à haute température et les phénomènes d'électrolyse présentés.

Hydrogénation de la cyclohexanone-oxime par le platine. Préparation de la cyclohexyl-hydroxylamine.

M. Berton expose ce qui suit :

Amouroux (*Bull.* 1911, t. **9**, p. 214) a réalisé l'hydrogénation catalytique de la cyclohexanone-oxime, avec le nickel, en opérant à 180-200°. Il obtient principalement de la cyclohexylamine et, comme produits secondaires, de la dicyclohexylamine, et de l'aniline.

Mignonac (*C. R.*, t. **170**, p. 937) a montré que les oximes réduites à froid par le nickel, en milieu anhydre (alcool absolu) donnaient intermédiairement des imines, par fixation d'une seule molécule d'hydrogène sur l'oxime (1).

Avec le platine comme catalyseur dans les divers solvants : acide acétique, alcool, la cyclohexauone-oxime conduit à un mélange d'amines; si l'on opère en présence d'anhydride acétique et d'acide acétique on peut obtenir uniquement l'amine primaire sous forme de dérivé acétylé.

Cependant, on peut facilement ne fixer qu'une molécule d'hydrogène sur l'oxime de la cyclohexanone en opérant au sein de l'eau comme solvant. Il est même inutile de préparer l'oxime, il suffit d'hydrogéner la cyclohexanone en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Lorsque la quantité théorique d'hydrogène est fixée (1 mol.) et après avoir débarrassé le liquide du catalyseur (par décantation et filtration), on ajoute de la soude : un volumineux précipité blanc se forme immédiatement.

Ce précipité, essoré, est purifié dans l'alcool ; on obtient de fines aiguilles fondant à 140,5-141°, se soudant entre elles, et se volatilisant dès 60° dans le vide. La combustion et la détermination du poids moléculaire de ce corps donnent des chiffres correspondant à ceux de la cyclohexylhydroxylamine, c'est une base alcaline à l'hélianthine (son chlorhydrate est neutre vis-à-vis de ce réactif). Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent.

Enfin le rendement de la préparation est presque quantitatif.

D'autre part, l'hydrogénation de la cyclohexyl-hydroxylamine en milieu acétique conduit principalement à de la cyclohexylamine.

(1) En réalité, la cyclohexanone-imine n'a pu être isolée, mais seulement la N-cyclohexylcétimine.

Remarque. — L'orthométhylcyclohexanone hydrogénée en milieu hydro-alcoolique en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine donne également l'hydroxylamine correspondante (F. 78-79°) moins stable que la cyclohexyl-hydroxylamine.

M. Lauda présente quelques dérivés préparés à partir de l'aldéhyde pentadécylique.

La thiosemicarbazone fondant à 96,5° et donnant des sels d'argent et de mercure.

La semioxamazone fondant à 200-201°.

La phénylhydrazone très instable s'oxyde à l'air.

La parabromo-phénylhydrazone aussi très instable. Elle fond à 49°,5 - 50°.

La méthylphényl-hydrazone fond à 35°. La benzylphénylhydrazone à 51,5°.

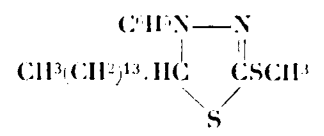
La para nitrophénylhydrazone ; corps jaune fond à 95°.

La (2.4) dinitro-phénylhydrazone-(1) est plus foncée et fond à 107,5°.

La benzoylpentadécylidenhydrazine fond à 81°.

La *m*-nitrobenzoylpentadécylidenhydrazine fond à 101,5°.

Le méthylphényltétradécylthiopyrazolinethiol fond entre 70-71°.



MM. Courtot et Geoffroy apportent une nouvelle démonstration pour les formules de constitution du 2-sulfofluorène et du 2.7-disulfofluorène. (Voir *C. R.*, juillet 1924).

Communication de MM. Travers et Malaprade.

1° *Etude de la neutralisation progressive de l'acide molybdique par un alcali.* — Les auteurs ont déterminé la courbe (P_H, centimètres cubes d'alcali) en partant de l'hydrate *soluble* $MoO^3.2H^2O$ pur.

Cette courbe met en évidence 2 changements de courbure seulement, correspondant à la neutralisation au 1/4 d'une part, et à la neutralisation complète d'autre part, c'est-à-dire à la formation des sels :

$4MoO^3.Na^2O.3H^2O$, tetramolybdate $MoO^3.Na^2O$. molybdate neutre

Le premier virage est beaucoup moins net que le second ; à partir du premier, l'addition de 0cc,3 de NaOH *n*/5 correspond à une variation de P_H de 0,5 tandis qu'à partir du 2e, elle correspond à une variation de P_H de 2,1.

Les autres molybdates acides, et en particulier les trimolybdates, les plus faciles à obtenir, parce qu'ils sont peu solubles, ne sont pas indiqués sur la courbe.

En tout cas, la formation du tétramolybdate par neutralisation progressive démontre que la formule MoO^4H^2, analogue à SO^4H^2, est insuffisante pour représenter les phénomènes.

2° *Préparation de quelques molybdates acides de Na non encore décrits.* — Les auteurs indiquent les procédés qu'ils ont employés pour préparer les deux sels *solides* : $4MoO^3.Na^2O.3H^2O + 2H^2O$; $4MoO^3.3Na^2O.H^2O + 7H^2O$; le 1° correspondant au sel acide $(MoO^4)^2H^3Na$, le deuxième au sel acide $(MoO^4)^2HNa^3$; nous décrirons seulement la préparation du premier.

La méthode de préparation du tétramolybdate donnée par Ullik, et reprise par Wempe, conduit *au trimolybdate*, comme ce dernier auteur l'a fait remarquer. On ne peut pas non plus le séparer par évaporation des solutions de $MoO^3.2H^2O$ et de NaOH, correspondant à $(MoO^4)^2H^3Na$, on retombe encore sur le trimolybdate peu soluble.

La raison en est la dissociation de ce sel d'après :

$$\underset{\text{Tetramolybdate.}}{4MoO^3.Na^2O.3H^2O} \rightleftarrows \underset{\text{Trimolybdate.}}{3MoO^3.Na^2O.2H^2O} + MoO^4H^2$$

en trimolybdate et acide molybdique, tout à fait comparable à la dissociation des phosphates que nous avons étudiés (1) ; cette dissociation est favorisée par l'élévation de température et l'accroissement de concentration.

En traitant *à froid* une solution de CO^2Na^2 par un *excès* d'hydrate $MoO^3.2H^2O$ (relativement à la composition du tétramolybdate), on empêche la dissociation ; l'extraction à l'alcool précipite le tétramolybdate, en maintenant en solution l'acide molybdique soluble. Le sel desséché sur plaque à l'air libre a la formule : $4MoO^3.Na^2O.3H^2O + 2H^2O$.

3° *Constitution du paramolybdate de soude.* — La constitution du paramolybdate de Na est restée assez obscure jusqu'ici.

Delafontaine lui attribue la formule : $7MoO^3.3Na^2O.22H^2O$.

Rosenheim, la suivante : $12MoO^3.5Na^2O$. 34 à $37H^2O$.

Jusqu'ici, pour établir la composition de ces sels, on s'est contenté de doser l'acide molybdique *total*, la soude et l'eau.

Or, les pourcentages de ces constituants, calculés d'après l'une ou l'autre des deux formules, sont pratiquement identiques aux erreurs de dosage près.

Le dosage alcalimétrique de MoO^3 *libre* (2) sur le sel calciné à 650°, et repris par l'eau, permet au contraire de vérifier que ni l'une ni l'autre des deux formules ne convient, celle de Delafontaine serrant de plus près la vérité.

(1) A. Travers et Mlle Perron, *Ann. Chim.*, 1924.

(2) Ce dosage est extrêmement net, ainsi que l'indique la courbe (PH, cc. de NaOH), on peut avoir facilement le 1/250.

Valeurs de MoO^3 libre 0/0 dans les sels anhydres :

Formule de Delafontaine	....	48,25
— Rosenheim	....	49,5

Les chiffres de MoO^3 libre varient de 1,25 sur 49, soit plus de 2 0/0, c'est-à-dire d'une valeur très supérieure aux erreurs de dosage, qui ne dépassent pas le 1/250. L'analyse faite par ce procédé doit donc permettre de décider de l'une ou de l'autre.

Elle donne	....	47,00
—	....	47,05

c'est-à-dire un chiffre encore éloigné de celui de Delafontaine. Or, dans le sel double anhydre :

$$2[2MoO^3.Na^2O].3MoO^3.Na^2O$$

formé à partir de deux molécules de bimolybdate et une de trimolybdate, on a :

MoO^3 0/0	....	46.85

nombre identique au précédent à moins du 1/250, c.-à-d. identique aux erreurs de dosage près.

Nous concluons donc que le paramolybdate de soude est un sel double, relativement simple; la cryoscopie de ce sel paraît par suite difficile à interpréter en raison d'une dissolution partielle en solution.

Des notes sur ces questions seront publiées ultérieurement.

Condensation du furfurol avec les aldéhydes aliphatiques.

M. Ivanoff expose ce qui suit : La condensation des aldéhydes aromatiques avec les aldéhydes aliphatiques en présence de soude a été appliquée au furfurol pour la première fois par G Schmidt *(D. ch. G.*, t. **8**, p. 2342; **14**, p. 574). Cet auteur opérait à 40°-60° et le rendement en produit formé ne dépassait pas 5 0/0; pour cette raison il n'a pu étudier les deux corps qu'il avait préparés. Plus tard H. Röhmer, *(D. ch. G.*, t. **31**, p. 283) a obtenu presque dans les mêmes conditions que Schmidt le premier terme de cette série,

Nous avons repris ce travail en faisant la condensation à basse température pour éviter l'action polymérisante de la soude. Voici le mode opératoire adopté : on met dans un flacon d'un litre et demi une molécule-gramme de furfurol, deux molécules-grammes d'aldéhyde aliphatique, 30 gr. de soude et environ 1 kg. de glace ajoutée en plusieurs fois. Au bout de ce temps, la soude est neutralisée par l'acide acétique et le corps extrait à l'éther est rectifié sous vide ou abandonné à cristallisation.

Cette réaction a été appliquée aux aldéhydes suivants : éthanal, propanai, butanal, pentanal et heptanal. Le tableau ci-dessous

indique les points de fusion ou d'ébullition des produits de condensation et les rendements obtenus.

Ethanal.	Propanal.	Butanal.
F = 51°,5	E = 100° (11^{mm})	E = 112°-13° (14^{mm})
70 0/0	72 0/0	33 0/0

Pentanal.	Heptanal.
E = 120°-21° (14^{mm})	E = 135°-36°,5 (11^{mm})
39 0/0	10 0/0

Ces aldéhydes ont été caractérisés par leurs semicarbazones, oximes et phénylhydrazones.

L'odeur de ces corps est agréable, surtout celle des premiers termes, elle rappelle celle de la cannelle.

Nous nous occupons actuellement de l'établissement de la formule de ces nouveaux aldéhydes que nous supposons être la suivante :

$$C_4H_3O-CH=C(R)-CHO$$

Le mémoire détaillé sera envoyé au *Bulletin.*

Société chimique de France.
Section de Strasbourg-Mulhouse (région de Mulhouse).

SÉANCE DU 13 JUIN 1924.

Présidence de M. WILD, *président.*

Sur la préparation de l'éther mésoxalique.

M. Arsène BRAUN expose ce qui suit : Dans le but d'appliquer la synthèse d'aldéhydes aromatiques imaginée par M. A. Guyot (*Bull. Soc. chim.*, 1909, t. **5**, p. 1047), l'auteur avait été appelé à rechercher en 1913, en contact avec ce dernier, des conditions pour la fabrication industrielle de l'éther mésoxalique.

M. Guyot préparait son éther mésoxalique en condensant les oxydes d'azote dégagés dans la réaction entre acide arsénieux et acide nitrique pour les faire réagir sur l'éther malonique. La réaction a une allure brutale et irrégulière et elle ne se prête pour cette raison évidemment pas à une réalisation industrielle, même si les rendements étaient convenables, ce qui est loin d'être le cas.

M. Braun relate les nombreux essais tentés par les intéressés pour trouver un mode d'obtention plus pratique. Il signale entre autres la méthode employée également par M. Guyot qui consiste à oxyder directement l'éther malonique par le permanganate de

potassium en milieu neutre et qui fournit environ 20 0/0 d'éther mésoxalique à côté d'éther glyoxylique et d'éther malonique non attaqué. Ce procédé est cependant très délicat et il ne s'agit apparemment pas d'une simple oxydation puisque M. Braun a constaté la formation d'un produit condensé qui ne se scinde qu'à la distillation pour donner l'éther mésoxalique.

Inspiré par la publication de MM. Willstatter et Hottenroth (*D. ch. G.*, t. **37**, p. 1775) où l'obtention de l'éther mésoxalique est réalisée par la préparation intermédiaire de l'éther bromonitromalonique qui perd à température élevée du bromure de nitrosyle, M. Braun applique cette réaction à l'éther chloronitromalonique. Ce composé, chauffé à 150-160°, dégage nettement du chlorure de nitrosyle et donne, après fractionnement, avec des rendements de 80 0/0 environ, l'éther mésoxalique pur à côté d'une petite quantité d'éther dichloromalonique. L'auteur expose l'intérêt qu'aurait pu avoir ce mode d'obtention de l'éther mésoxalique pour la fabrication de la vanilline si les procédés déjà exploités n'offraient de sérieux avantages économiques.

Vu la facilité de préparer l'éther dichloromalonique, l'auteur avait également essayé de l'employer pour préparer l'éther mésoxalique en le chauffant avec de la baryte. Petriew mentionne bien la transformation de l'éther dibromomalonique d'après ce procédé, cependant ni la baryte, ni tout autre agent alcalin ou basique n'agit ainsi sur le dérivé dichloré. Il semble que les groupes carbéthoxylés de l'éther dichloromalonique sont trop vulnérables et que l'on pourrait plutôt préparer par cette voie l'acide glyoxylique.

L'emploi d'acétates métalliques ne permet pas davantage d'atteindre le but quoique là encore l'éther dibromomalonique donne avec l'acétate de potassium, au moins en partie, le diacétate de l'éther dioxymalonique. Il a été possible d'isoler les fragments de ce dernier, anhydride acétique et éther mésoxalique, à côté d'éther acétyltartronique et d'autres produits plus complexes.

M. Braun a pu préparer l'éther dichloromalonique à côté d'un peu de dérivé monochloré par l'action de l'acide hypochloreux sur l'éther malonique. Il relate enfin la possibilité d'obtenir, il est vrai avec des rendements peu satisfaisants, en une seule opération, l'éther mésoxalique en nitrant l'éther malonique en présence de chlorure de calcium.

Sur les acylhydrazinoanthraquinones,
par MM. M. Battegay et Alb. M. Amuat.

Considérant d'une part la valeur auxochromique du radical hydrazinique et d'autre part l'importance de certaines acylamino-anthraquinones comme colorants à cuve pour coton, les auteurs ont entrepris l'étude des composés acylhydraziniques correspondants. Ils ont examiné leur coloration et notamment leurs propriétés tinctoriales afin de constater si le groupe benzoylhydrazino ($-NH-NH-COC^6H^5$) confère, comme le groupe benzoylamino ($-NH.COC^6H^5$), de l'affinité pour les fibres végétales à la molécule anthrahydroquinonique.

L'étude étendue aux radicaux acylhydrazino avec les groupes

formyl, acétyl, phtaloyl et tétrachlorophtaloyl, démontre qu'il s'agit de composés puissamment colorés aussi bien dans la série des dérivés où le radical acylhydrazinique est logé en position α que dans celle des isomères β. Leur dissolution au moyen d'hydrosulfite de soude et d'alcali fournit des cuves stables qui ne teignent guère le coton, mais par contre la laine. Les colorations varient du jaune à l'orangé.

La coloration des solutions sulfuriques des composés examinés est remarquable. Plus intense dans le cas des dérivés substitués en β, elle devient particulièrement caractéristique et surprenante en substituant l'oléum (30 0/0 SO^3) à l'acide sulfurique concentré de 92-96 0/0. Les isomères α donnent des solutions bleues, les composés β des solutions vertes. Les auteurs essayent d'expliquer ce phénomène de coloration anormale qui a été également examiné spectrophotométriquement.

Trinitration du parabutyltoluène, par MM. BATTEGAY et HAEFFELY.

Faisant suite à l'étude sur le mononitro-parabutyltoluène (Séance de la Soc. Chim. de France du 22 mars 1924) que les auteurs ont transformé en dinitro-parabutyltoluène, trouvé identique au produit obtenu par Bialobrzeski, ils ont examiné la possibilité de préparer le dérivé trinitré de l'hydrocarbure. Cette trinitration, rendue peu vraisemblable par les affirmations de plusieurs auteurs, ne leur paraissait pas absolument impossible puisqu'il existe les dérivés trinitrés du paraxylène et du paracymène. Ainsi qu'il avait été exposé dans la dernière note, toute nitration ultérieure du produit dinitré ne provoquait que la destruction de la matière (Bialobrzeski, *D. ch. G.*, t. **30**, p. 1773. 1897). Il résulte de l'étude entreprise que la trinitration réalisable engendre une dégradation de l'hydrocarbure par l'enlèvement d'un groupe méthyle. Le produit obtenu est un trinitro-butylbenzène.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 21 JUIN 1924.

Présidence de M. DUFFOUR, *président.*

M. J. F. DURAND décrit un procédé commode de préparation de l'*acétylure de magnésium.*

La solution éthérée de $C^2(MgI)^2$ — obtenue, comme on sait, par l'action de C^2H^2 sur la solution éthérée de C^2H^5MgI — est évaporé à sec. Le résidu, chauffé avec précaution, à l'abri de l'air, jusqu'à la température où il montre une trace de charbonnement, est ensuite traité, après refroidissement, par l'éther bouillant, qui en extrait MgI^2. Il reste une masse blanche, poreuse, d'aspect amorphe, qui, sous l'action de l'eau, donne un dégagement d'acétylène pur et de la

magnésie : cette substance ne renferme pas d'iode. Il s'agit donc bien de l'acétylure de magnésium, formé suivant l'équation :

$$C^2(MgI)^2 \rightarrow C^2Mg + MgI^2$$

Les impuretés du produit sont : les boues résiduaires de l'action du magnésium sur l'iodure d'éthyle, de la magnésie provenant de l'action de l'air ou de l'humidité, et un peu de charbon. Leur proportion, qui est de quelques centièmes, pourra être réduite, en prenant des précautions appropriées.

Le pouvoir réactionnel de l'acétylure obtenu est intermédiaire entre celui des acétylures C^2Na^2 et C^2Ca.

L'auteur se propose de tenter la préparation de $C^2(ZnI)^2$, dont la pyrogénation pourrait donner C^2Zn, qu'il a déjà obtenu par une autre voie.

M. J. F. Durand s'est proposé de calculer par extrapolation le point d'ébullition du corps constituant le *premier* terme d'une série, mathématiquement définie, de corps purs, en se donnant les points d'ébullition des corps formant les termes immédiatement supérieurs. Il distingue :

1° *Les séries linéaires*, telles que la série $H-(CH^2)^nNH^2$ des amines primaires à chaîne droite saturée. En se donnant les points d'ébullition (θ_n) observés pour les 5 termes allant de la méthylamine ($n = 1$) à l'amylamine ($n = 5$), la formule empirique : $f(n) = an^4 + bn^3 + cn^2 + dn + e = \theta_n$ donne, pour $n = 0$, la valeur : $\theta_0 = f(o) = c$ du point d'ébullition de l'ammoniaque, $H-NH^2$. On trouve $\theta_0 = -34°$ valeur qui concorde, à un demi-degré près, avec la valeur expérimentale.

La concordance du calcul avec l'expérience est d'ailleurs loin, dans de nombreux cas, d'être aussi satisfaisante. En particulier, pour les *électrolytes*, on trouve *toujours* des valeurs très différentes de celles de l'expérience; il en est ainsi, par exemple, pour H-Cl, déduit de la série $H-(CH^2)^n,Cl$. Le θ_0 de l'*eau-alcool* déduit de la série $H-(CH^2)^nOH$ est supérieur à celui de l'*eau-éther*, déduit de la série $H-(CH^2)^n-O-(CH^2)^nOH$, mais il est encore bien inférieur à 100°.

Des calculs analogues, effectués sur les dérivés organo-zinciques $Zn[.(CH^2)^nH]^2$ indiquent que ZnH^2 est un gaz ou un liquide très volatil; il en est de même pour HgH^2 et AlH^3 (1).

2° *Les séries par substitution.* Telle est la série des dérivés chlorés du méthane CCl^nH^{4-n} composée effectivement de 4 termes, dont les points d'ébullition donnent, par extrapolation pour $n = 0$, la valeur $\theta_0 = -164°$ pour point d'ébullition du méthane, valeur qui concorde très bien avec l'expérience.

Telle est encore la série $N(CH^{3n})H^{4-n}$ formée par la mono-, la di- et la triméthylamine. Ici, on ne dispose *nécessairement* que de 3 termes donnés par l'expérience. Il n'est donc pas surprenant que, pour $n = 0$, on trouve pour point d'ébullition de l'ammoniaque la valeur $\theta^0 = -30°$, valeur moins exacte que celle fournie par la série linéaire considérée plus haut.

(1) On sait que MgH^2 est un solide non volatil, comme $Mg(C^2H^5)^2$.

L'application de ce principe de calcul à un grand nombre d'exemples, permettra sans doute de reconnaître dans quelle mesure on peut faire appel à lui pour calculer le point d'ébullition des corps encore non isolés.

Il y aura lieu du reste d'essayer d'autres fonctions représentatives que les polynômes, qui n'ont été préférés qu'eu raison de leur simplicité.

Mlle Marguerite CABANAC, reprenant d'anciennes expériences d'Alvaro Reynoso, a étudié l'action du chlorure manganeux sur l'alcool éthylique.

Tandis que le chlorure manganeux agit sur l'alcool en tube scellé à 240°, en produisant de l'oxyde d'éthyle, les vapeurs d'alcool, dirigées dans un tube contenant une traînée de chlorure manganeux anhydre, chauffé entre 280° et 350°, donnent du chlorure d'éthyle et un dégagement d'éthylène pur. Il n'y a pas mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, la surface du chlorure manganeux se recouvre d'une couche grise verdâtre due à la formation d'un composé qui ne présente pas les caractères de l'oxyde manganeux et dont l'étude sera poursuivie.

M. CAMPARDOU décrit deux appareils de laboratoire, très simples, qui lui ont permis d'améliorer l'organisation des Travaux pratiques dont il a la direction.

Le premier est un générateur à gaz, utilisé surtout pour H^2S, mais évidemment susceptible de fonctionner, aussi, pour H^2, CO^2, etc...

Il consiste en un grand flacon, dont les parois sont percées, à la partie inférieure, un peu au-dessus du fond, d'un certain nombre de trous symétriques, trois ou quatre, par exemple. — On sait que le verre est aisément perforé à l'aide d'une mèche en acier, trempée dans de la térébenthine additionnée de camphre. — Le flacon est d'abord garni de débris de verre, ou de cailloux siliceux, jusqu'au-dessus des orifices, puis de sulfure de fer, de marbre ou de zinc, et fermé enfin par un bouchon en caoutchouc muni d'une tubulure de dégagement avec robinet.

Le flacon est plongé, finalement, dans un pot de grès, plein d'HCl dilué.

Le flacon en verre, utilisé au début, avait l'inconvénient d'être fragile. Il a été remplacé par un flacon en plomb, exécuté sans aucune difficulté, et à peu de frais, par un ouvrier plombier.

Le robinet en verre a été, aussi, remplacé par un robinet en ébonite.

Enfin, la cuve a été également exécutée en bois doublé de plomb, ce qui a permis de la munir d'un robinet de vidange.

L'H^2S est distribué aux élèves à l'aide d'une rampe munie de boutons sur lesquels il suffit d'appuyer pour provoquer le dégagement gazeux. Il n'y a, ainsi, aucun gaspillage.

L'auteur présente, ensuite, une très simple modification apportée

aux appareils d'analyse volumétrique gazeuse courants : calcimètres, uréomètres, azotimètres.

Dans tous ces appareils il n'existe généralement pas de dispositif pratique pour la mise au 0, ou les solutions proposées sont rudimentaires.

On peut remédier très aisément à ce défaut en soudant une petite tubulure latérale au tube de dégagement du flacon générateur. Cette tubulure est munie d'un fragment de tube de caoutchouc, fermé par une pince.

Après avoir monté l'appareil, la tubulure latérale restant ouverte, on adapte la pince au tube de caoutchouc, puis, tenant celle-ci de la main droite, on élève l'ampoule avec la main gauche: on agit sur la pince de façon à laisser échapper l'air, puis on ferme au moment exact où le liquide s'équilibre au 0, dans la cloche volumétrique. Il suffit, alors, de provoquer la réaction et de terminer dans les conditions habituelles. On enlève la pince, lorsque la lecture est effectuée, pour faciliter le démontage.

L'auteur a adapté un dispositif analogue aux appareils dans lesquels l'analyse est effectuée par une mesure manométrique. La tubulure latérale est alors munie d'un robinet en verre.

MM. J. Campardou et G. Gaudion se sont demandé si, dans la préparation catalytique des aldéhydes par réduction des acides par HCO^2H en présence de TiO^2 :

$$RCO^2H + HCO^2H = RCOH + CO^2 + H^2O$$

il serait possible de remplacer HCO^2H par de l'oxyde de carbone, selon la réaction :

$$RCO^2H + CO = CO^2 + RCOH$$

On sait, en effet, qu'au contact de TiO^2 au-desssus de 170°, HCO^2H est faiblement dédoublé en $CO + H^2O$.

Les auteurs préparent CO en faisant passer un courant lent de CO^2 dans un tube de porcelaine rempli de charbon de fusain et maintenu au rouge. A la sortie du tube, le gaz est lavé dans un laveur à potasse et séché sur la potasse.

Avec l'acide isovalérique et TiO^2 comme catalyseur, la réaction étant effectuée à une température voisine de 250°, il a pu être isolé une petite quantité d'aldéhyde. Avec MnO comme catalyseur, il n'en a été obtenu que des traces. De même, l'acide acétique, sur MnO comme catalyseur a fourni des traces d'acétaldehydes. Ces recherches sont poursuivies.

M. J. Clarens étudie l'influence des sels de manganèse et de l'oxydase retiré des feuillles de luzerne sur l'oxydation de l'hydroquinone en milieu alcalin. Un mémoire sera publié, sur ce sujet, dans le *Bulletin*.

Assemblée générale de la Pentecôte 1924

VENDREDI 6 JUIN 1924.

Le programme de la réunion comportait comme les années précédentes :

1° Une *conférence* de M. F. SWARTS, professeur à l'Université de Gand, *sur les composés fluorés organiques.*

Cette conférence eut lieu à 16 h. 1/2 dans l'amphithéâtre de l'Institut de Chimie appliquée. Dans un très bel exposé d'ensemble, le professeur Swarts, après avoir indiqué les modes de préparation, a fait ressortir les propriétés physiques et physico-chimiques des composés fluorés, à l'étude desquels il a consacré une grande partie de son activité scientifique;

2° Un *Banquet*, servi à 19 h. 1/4 dans les salons de Marguery.

L'assistance y était particulièrement nombreuse; la généreuse initiative de quelques Sociétés industrielles (Compagnie nationale des matières colorantes, Etablissements Kuhlmann, Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, Etablissements Poulenc, Maison de Laire, Société chimique des Usines du Rhône) avait permis d'inviter une cinquantaine de jeunes travailleurs des laboratoires scientifiques.

Assistaient au banquet : M. le professeur SWARTS, de l'Université de Gand, M. le professeur LOWRY, de l'Université de Cambridge, représentant la Chemical Society, M. le professeur SEIDELL, M. le professeur LASAREFF, M. le professeur TITOFF, M. le professeur JONESCO, M. DUCHEMIN, président de l'Union des Industries chimiques, M. GALBRUN président du Syndicat des produits pharmaceutiques, M. MATIGNON, vice-président de la Société de Chimie industrielle, M. JOB, vice-président de la Société de Chimie-Physique, M. J. SIMON, président de la Société de Chimie biologique, M. le Dr POTTEVIN, sénateur, président de la Société des Experts Chimistes, M. BUÉ, représentant l'Association des chimistes de Sucrerie et de Distillerie, M. MONTAVON, représentant l'Association des chimistes de l'Industrie textile; MM. ACHALME, G. ANDRÉ, ARAI, AUGER, Mlle ARMAGNAT, MM. BADOCHE, BALACEANO, BARTEL, BASS, BAUDE, BAYLOCQ, BELOT, BERCHER, G. BERTRAND, BIENAIMÉ, BINDER, BLAISE, BLANC, BOUGAULT, Mlle BOURRONNE, MM. BOURGUIGNON, BOUVET, BRETEAU, CHABAROT, CHARONNAT, CHAUDRON, CHEVRIER, CHAUX, CHOFFEL, CONCEIRO DA COSTA, COPAUX, CORNILLOT, DAMIENS, DARIC, DAVID, DELABY, DELANGE, DENIS, DESGREZ, DESCAMP, DISPOT, Mlle DJORICH, M. DUBRISAY, Mlle DUCHESNE, MM. DURR, EMSCHWILLER, FLEURENT, FLEURY, FORTEAU, FOURNEAU, FRÈREJACQUE, J. FROSSARD, L. FROSSARD, GIRARD, GRILLET, GUILLAUMIN, HALLER, HINGLAIS, HOUGHTON, JACQUÉ, JAVILLIER, JEANCLAUDE,

JOHNSON, JOURDE, KOPP, E. DE LAIRE, F. DE LAIRE, LAHURE, A. LANTZ, R. LANTZ, LE FLOCH, LEPAPE, LINDET, LOTTE, LUCAS, MACHEREUF, MARIE, Mlle MARQUIS, MM. MARQUIS, MARTET, MASSON, MARTIN, MESTREZAT, MIGNONAC, CH. MOUREU, H. MOUREU, Mlle MONTAGNE, MM. NAKAMURA, NICOLAEVICI, NOEL, PALFRAY, PANIER DES TOUCHES, PERPÉROT, PETIT, PIAUX, PIERMEZ, PLANE, C. POULENC, RADULESCO, Mme RAMART, MM. RANC, REICH, RICHARD, RODRIGUEZ, ROY, SACK, DE SAINT-RAT, SALLE, SALMON-LEGAGNEUR, SANDULESCO, SARROS, SOMMELET, SCHWARTZ, TASSILLY, THESMAR, TIFFENEAU, TORRÈS, Mme TRÉFOUEL, MM. TRÉFOUEL, VALEUR, VALLÉE, VISSER T'HOFF, WAHL, WEYMANN, Mlle WURTZ.

Les discours suivants ont été prononcés :

Discours de M. Ch. MOUREU, président de la Société chimique de France

Mes chers collègues,

Si les savants français ont toujours hautement apprécié la visite de leurs confrères étrangers, qui témoignent ainsi en quelle estime ils tiennent la science française, ils sont particulièrement sensibles à leurs marques de sympathie en ce moment, où notre pays est abreuvé de tant d'amertumes et si odieusement calomnié. C'est dans des réunions amicales comme celle-ci qu'apparaît la vraie figure de la France, bonne et généreuse, au travail pour la réparation des malheurs dont elle a été l'innocente victime, d'un incorrigible optimisme malgré toutes ses déceptions, éprise d'un idéal de paix et de concorde entre tous les hommes basé sur le droit et la liberté. J'adresse les remerciements de notre Société à MM. Jonesco, Lasareff, Lowry, Seidell, Titoff, qui ont bien voulu se rendre à notre invitation. Et je tiens à remercier tout spécialement notre fervent ami M. le professeur Swarts, qui nous a apporté, avec les lumières de ses travaux et de son savoir, un nouveau témoignage de l'affection fidèle de sa noble patrie.

Je salue les représentants de la Fédération nationale des Associations de Chimie : M. Matignon, représentant M. le ministre Dior, président de la Société de Chimie industrielle, lequel, en acceptant de diriger les destinées de cette jeune et déjà très importante Société, après les efforts féconds de son fondateur M. Paul Kestner, activement secondé par M. Gérard, lui donne, ainsi qu'à la Fédération elle-même, un si grand surcroît de force et d'autorité ; MM. Bué, Job, Moutavon, Pottevin, Simon, qui se sont empressés de répondre à notre appel, au nom des Sociétés des chimistes de sucrerie et distillerie, de Chimie-Physique, des chimistes de l'Industrie textile, des Experts chimistes, de Chimie biologique. Je souhaite la bien venue à M. Duchemin, président de l'Union des Industries chimiques, et à M. Galbrun, président du Syndicat des produits pharmaceutiques. La présence parmi nous de personnalités si distinguées, venues des horizons les plus divers de la Chimie, et dont il me serait facile d'allonger la liste en jetant les yeux autour de moi, atteste l'étroite solidarité qui unit tous les chimistes français.

Veus savez quels heureux résultats a déjà produits cette solidarité. C'est grâce à elle qu'en plein accord avec les autres Fédérations. et par l'organe de ce grand écrivain ami des sciences qu'était Maurice Barrès, l'appui financier de l'Etat a pu être obtenu pour la création de toute une bibliographie scientifique par la Société chimique de France, laquelle, personnifiant la Chimie française dans ce qu'il y a de général et d'essentiel, fournit ainsi à tous les chimistes la documentation fondamentale qui leur est nécessaire pour la poursuite de leurs travaux. Nous espérons mieux encore. Et peut-être voit-on poindre le jour où un heureux concours de circonstances et de bonnes volontés, dans les sphères gouvernementales et dans le monde de plus en plus clairvoyant des producteurs, nous aurons enfin notre maison commune, la *Maison de la Chimie*, comme on se plaît à l'appeler déjà, où tous les membres de la grande famille chimique, toutes cloisons étanches pour jamais disparues, travailleront ensemble pour le progrès de la science et de ses applications au bien-être général.

En attendant, nous remplissons tous notre tâche, ne connaissant d'autres limites que celles de nos forces. Et c'est vraiment, à cette minute, une joie pour les aînés, promenant leurs regards sur cette table, de voir auprès d'eux tant de cadets distingués, à qui bientôt ils transmettront le flambeau. J'ai plaisir à remarquer que bon nombre de ces jeunes collègues, dont la bruyante gaîté nous enchante, sont des chercheurs de nos laboratoires universitaires ou de ceux de l'industrie. Et maintenant il faut que je pèche par indiscrétion. Un groupe d'industriels ont eu la délicate pensée de faire ce soir, de ces débutants dans la carrière, les hôtes de notre Société chimique. Qu'ils en soient remerciés. Le geste a vivement touché tous ces jeunes gens. Et j'ajoute, d'un autre point de vue, précieux à nos yeux, qu'il traduit, en outre, et sous une forme réellement originale et inédite, le désir de nos collègues industriels de voir la Société chimique de France toujours plus vivante et plus prospère, considérant qu'elle est la mère commune et le centre des différentes Sociétés de Chimie, qui sans elle leur apparaîtraient comme autant de corps sans âme.

Vivante, notre Société l'est manifestement. S'il est incontestable qu'en cet instant même elle en donne une éloquente impression, sa vitalité s'affirme, et plus encore peut-être, par l'intérêt et l'entrain de ses séances ordinaires, où l'affluence est toujours grande et où affluent aussi les communications, et par le nombre toujours croissant et la variété des travaux publiés dans son *Bulletin*. Mention toute spéciale est due à nos Conférences, qui rencontrent partout — les échos nous en arrivent journellement — un réel et légitime succès. En donnant ces exposés de grandes questions, écrits par les savants les plus qualifiés et accompagnés d'une abondante documentation bibliographique, nous contribuons de la manière la plus directe et la plus efficace, en dehors de l'effort de bibliographie analytique générale que nous faisons par ailleurs, à faciliter dans tous les pays la tâche de l'investigation scientifique. Cette partie nouvelle et si heureuse de notre programme aura désormais toute notre sollicitude.

Le développement de notre *Bulletin* a été considérable au cours de ces dernières années. Aussi, malgré la subvention de l'Etat, le Conseil de la Société s'est-il vu dans l'obligation de vous proposer, encore une fois — la seconde depuis la guerre — d'élever le taux de la cotisation. L'augmentation, nous avons la satisfaction de le constater, a été accueillie partout sans protestation, chacun se rendant compte, sans qu'il soit besoin de faire beaucoup de comparaisons, que ce qu'il reçoit répond, et bien au delà, à ce qu'il débourse. Et en fait, le nombre des membres de la Société, loin de diminuer, est en progression constante. Si cette marche ascendante continue, il est à prévoir que, dans un petit nombre d'années, la Société chimique de France et, par elle, toute la Chimie française, seront, on pourra enfin le dire sans réserve, florissantes et fortes.

Il dépend de nous tous, dans une large mesure, que tel soit l'avenir. A chacun, pour ce qui le concerne, de faire de son mieux. Attachons-nous à produire dans nos laboratoires, sinon beaucoup de travaux — l'insuffisance du nombre de travailleurs nous l'interdit — du moins de bons travaux. Que la qualité supplée à la quantité; par là nous resterons dans la tradition nationale. Et que non seulement le fond, mais aussi que la forme de nos mémoires ait tous nos soins. Ayons l'amour-propre de notre réputation d'ordre, de clarté, de simplicité. Gardons-nous de négliger le style, qui doit habiller avec élégance l'idée et lui donner tout son relief. Ah! la forme des mémoires! Les jeunes sont portés à la considérer comme superflue, sans utilité, ne valant pas l'effort qu'elle coûte. Ils se trompent, et ils méconnaissent autant leur propre intérêt que l'intérêt général de la science. Tout d'abord, s'ils écrivent, c'est sans doute pour être lus, et le plus possible. Or, à moins que le lecteur, chose exceptionnelle, n'ait étudié tout spécialement la question traitée, il ne la connaît pas. Que l'on s'en pénètre donc bien en écrivant, le lecteur est ignorant; ayons la modestie de l'avouer, nous sommes tous ignorants. Par surcroît, confessons-le aussi, nous sommes paresseux: si le travail est pénible à lire, nous aurons la tentation de passer au suivant, où nous trouverons peut-être plus d'attrait et une occasion de nous instruire avec moins de difficulté. L'auteur du mémoire aura généralement manqué son but.

En second lieu, est-ce qu'une bonne présentation du sujet n'exige pas qu'on opère avant tout le classement rationnel des idées pour dégager les grandes lignes? Et à qui n'est-il pas arrivé de découvrir ainsi de ces lacunes, souvent graves et jusque-là insoupçonnées, qui font surgir des aspects nouveaux du problème et suggèrent ainsi de nouvelles expériences, d'où sortent des résultats plus importants que ceux déjà acquis? On peut d'ailleurs être assuré que l'esprit ne perdra rien à l'effort de composition et de rédaction déployé; il y gagnera, au contraire, de l'élévation, de la finesse et de la pénétration. Et je ne parle pas de la satisfaction que l'on éprouve, outre l'intérêt propre du travail, à livrer au public une œuvre où l'équilibre de l'ensemble et le fini des détails sont un tout d'une parfaite harmonie. Faut-il rappeler, à ce propos, que les plus illustres savants de tous les pays se sont attachés à ne publier que des mémoires littérairement et artistiquement irréprochables? Et

n'est-ce pas une véritable jouissance d'esthète que la lecture de Lavoisier, de Gay-Lussac, de Dumas, de Berthelot, pour ne parler que de quelques-uns de nos grands noms?

Et, au surplus, foud et forme ne sont-ils pas un peu solidaires? Si un mémoire est mal rédigé, si l'on y trouve des fautes ou seulement des négligences de style, est-il bien sûr que la confiance quant au fond, quant à la rigueur expérimentale, sera la même que s'il avait une belle tenue et était bien écrit? Je n'oserais, pour ma part, l'affirmer.

Et enfin, pour nous Français, n'y a-t-il pas notre belle langue, toute de clarté et de précision, de concision et d'élégance, que l'univers nous envie comme un instrument sans rival pour l'expression de la pensée (et des sentiments) avec leurs plus subtiles nuances, qui est l'incarnation même du génie de la race, qui est peut-être notre force principale dans le monde, et dont nous avons le devoir de respecter jalousement toutes les exigences?

Mais me voici entraîné lort loin de la Chimie, et dans une voie bien sévère pour prétendre à interrompre plus longtemps vos conversations, aussi animées qu'elles sont amicales. Je m'arrête, et je lève mon verre à nos savants collègues étrangers et à leurs patries, à la Fédération nationale des Associations de Chimie et aux différentes Sociétés qui la composent, à toutes nos industries chimiques. Mes chers amis, je bois à vous tous.

Discours de M. Swarts, professeur à l'Université de Gand.

Monsieur le Président,

Mesdames, Messieurs,

Je voudrais pouvoir vous exprimer ma reconnaissance pour l'accueil si affectueux que vous avez bien voulu me réserver, vous dire le bonheur que j'éprouve de me trouver au milieu de vous, vous remercier, Monsieur le Président, pour les paroles trop aimables que vous m'avez adressées, mais les mots ne me viennent pas aux lèvres pour traduire comme je le souhaiterais, les sentiments qui m'animent, comme Belge et comme chimiste.

Pour un Belge est-il une atmosphère plus douce, parcourue d'ondes sympathiques plus intenses que celle dans laquelle il se trouve plongé en France? La similitude de nos pensées et de nos aspirations, le souvenir des mêmes angoisses, des mêmes souffrances subies, des mêmes joies ressenties, des mêmes désillusions, l'appréhension du même péril, créent entre nous une communauté de sentiments qui l'autorise à croire qu'il est presque chez lui, chez vous; j'ajouterai que vous l'y encouragez par l'affectueuse réception que vous lui réservez.

Et puis nous parlons, sans doute souvent bien mal, votre langue si belle et si claire; nous avons une culture commune, qui a fait l'Unité nationale de notre patrie et à laquelle nous Belges, devons le meilleur de ce que nous sommes.

Comme chimiste pourrais-je souhaiter faire partie d'une assemblée qui rappelle des fastes plus glorieux? Mais une Société savante

qui se complairait à ne vivre que de son passé, si brillant qu'il puisse être, est vouée à l'étiolement. Ce n'est certes pas le sort qui vous attend et les dimensions de cette salle, qui peut à peine nous tenir tous, suffiraient à prouver l'exubérante vitalité de la Société chimique de France. De quelque côté que je porte mes regards, je vois, à côté des maîtres qui ont porté si haut la renommée de la science française, une jeunesse nombreuse et enthousiaste qui sera plus tard l'orgueil de la France, si elle ne l'est déjà.

Jamais nos réserves de forces vives ne furent aussi grandes, jamais l'avenir ne fut pour vous plus riche de promesses.

Et si je vous en félicite, je ne le fais pas seulement en invité reconnaissant à ses hôtes de la cordiale réception qui lui fut réservée : j'exprime un sentiment peut-être empreint d'un certain égoïsme, puisque vous m'avez fait l'honneur de m'inscrire au nombre des vôtres.

Aucun toast ne pourrait mieux traduire ma pensée que celui que je porte en buvant à la France et à la Société chimique de France.

Discours de M. MATIGNON, vice-président de la Société de Chimie industrielle.

Mesdames, Messieurs,

Le président de la Société de Chimie industrielle, M. le ministre Dior, m'a chargé de l'excuser et de vous exprimer tous ses regrets pour n'avoir pu répondre ce soir à l'invitation de la Société chimique de France et lui apporter les hommages de la Société de Chimie Industrielle.

La Société chimique de France entre aujourd'hui dans sa 66e année d'existence ; au cours de sa déjà longue et brillante carrière, par suite des progrès constants de la Chimie et de la tendance à la spécialisation qui en a été la conséquence, des branches et des rameaux se sont peu à peu détachés du tronc de notre vieille Société ; c'est ainsi que fut d'abord créée la Société des chimistes de sucrerie et de distillerie, plus tard celle des Experts chimistes, à une date plus récente celle de Chimie-physique, et enfin dans ces derniers temps, l'association des chimistes de l'Industrie textile, la Société de Chimie biologique et la Société de Chimie industrielle. C'est donc maintenant au moins six filiales qui rayonnent autour de la Société chimique de France ; dans un pays comme le nôtre, où les familles nombreuses sont rares, la maternité de la Société chimique tient une place très honorable.

Il est donc naturel, il est donc d'un bon esprit familial que lors de son Assemblée générale, lors de cette réunion annuelle de la Pentecôte, la Société chimique trouve ses filiales groupées à ses côtés pour partager ses espoirs, et se réjouir avec elle de ses succès et des heureux événements de l'année.

Parmi ces heureux événements, je voudrais revenir sur le puissant intérêt des conférences données par la Société chimique.

Vous avez, M. le Président, repris la tradition des leçons professées dès 1860, à la Société chimique, en vue d'ailleurs de remplir cette partie du programme élaboré quelques années avant, lors de

là fondation, « enregistrer, comme le disait Dumas, les acquisitions de la Chimie dans des conditions consacrées à un enseignement mutuel ». Nous avons tous présents à l'esprit ces admirables conférences de Sainte-Claire Deville sur la dissociation, de Berthelot sur la synthèse chimique, de Würtz sur le glycol, de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire, car c'est surtout à la lumière de ces exposés classiques, qu'au début de notre carrière, nous avons pris conscience des méthodes de notre science.

Le programme de 1860, vous l'avez fait vôtre en lui donnant plus d'ampleur encore; c'est ainsi que vous avez pu réaliser une série de vues d'ensemble sur les progrès de la Chimie qui n'ont leur équivalent dans aucune autre société. Je voudrais tout particulièrement souligner l'intérêt des belles conférences de MM. Lepape et Daniel Berthelot.

M. Lepape nous a donné un modèle bibliographique sur un vaste sujet, le domaine des atomes et des électrons; après avoir rassemblé les nombreux mémoires qui s'y rapportent, il a condensé les faits et les résultats dans un exposé clair et bien enchaîné. M. Daniel Berthelot nous a donné sur les mêmes questions un bel ensemble de vues originales; la discontinuité, conséquence de la loi des proportions multiples, qui était en quelque sorte la caractéristique des phénomènes chimiques et établissait un criterium différentiel entre la chimie et la physique où les phénomènes sont continus et symbolisés dans des courbes, la discontinuité, dis-je, est désormais introduite en physique, discontinuité dans l'énergie, discontinuité dans les charges électriques, discontinuité dans l'émission des radiations, toutes ces discontinuités ne sont que les conséquences de la discontinuité chimique engendrée par les supports de ces agents physiques, les atomes et les molécules.

L'atome d'énergie, l'atome d'électricité, les énigmatiques quanta viennent aussi prendre rang, grâce aux vues de M. Berthelot, de la façon la plus simple, dans un ensemble logique et harmonieux.

Pour ces conférences et pour toutes les autres dont l'intérêt n'est pas moindre, tous les chimistes, français ou étrangers, débutants ou vieillis dans la carrière, doivent exprimer leur reconnaissance à la Société chimique qui en « leur mâchant ainsi la besogne » a diminué singulièrement l'effort de tous pour suivre la Chimie dans ses rapides progrès.

Mais si notre gratitude s'étend à tout le Bureau de la Société chimique, elle doit aller tout particulièrement à son Président, car nous savons tous combien, depuis de longues années déjà, il a tendu toute sa volonté, consacré tous ses efforts et toute son énergie, je pourrais dire consacré sa vie, à travailler au développement de tout ce qui peut contribuer à rendre la Chimie française plus prospère, plus féconde et par conséquent plus dignement placée dans dans le concert scientifique mondial.

Et puisque je parle des facteurs de progrès de la chimie française, permettez-moi de revenir encore sur la question de la maison de la Chimie, de la maison qui pourrait s'appeler avec plus de précision la maison de la Fédération nationale des chimistes français. Indépendamment des avantages qui résulteraient d'un foyer com-

mun que présiderait la Société chimique entourée de ses Sociétés filiales, il n'est pas douteux, et il faut toujours le répéter, que l'installation d'une bibliothèque comme l'établissement d'une documentation nous apporterait à tous une aide précieuse.

Représentez-vous une bibliothèque résultant de la concentration des bibliothèques de nos différentes associations, enrichie par la substitution de collections originales aux collections faisant de multiples emplois, ouverte à toute heure de la journée et de la soirée ; ajoutez-y une documentation sur fiches s'étendant aussi bien aux mémoires originaux qu'aux brevets et vous vous rendrez compte des bénéfices qui pourraient résulter pour la Chimie française d'un semblable organisme convenablement situé.

C'est une des questions que la Société chimique, en commun avec ses filiales, doit maintenant s'attacher à résoudre ; la Société chimique peut compter sur le concours le plus complet de la Société de chimie industrielle.

En terminant je vous propose de boire à la Société chimique, à son président, M. le professeur Moureu, en formant le vœu qu'il reste pendant longtemps encore, le très actif catalyseur du développement et des progrès de la Société chimique de France.

Discours de M. le sénateur Pottevin, président de la Société des Experts Chimistes.

Mesdames, Messieurs,

Au nom de la Société des Experts chimistes de France, j'ai l'agréable devoir de remercier la Société chimique et son cher Président pour la délicate pensée qu'ils ont eue de nous inviter à cette fête de famille.

J'éprouve quelque confusion à parler après tant d'hommes éminents venus évoquer devant nous les grandes questions qui passionnent les milieux où s'élabore la science de demain. Pour les chimistes-experts, l'horizon est plus limité. Auxiliaires de la justice, notre mission est de l'aider à marcher droit. Tâche difficile et souvent ingrate, non qu'elle soit, comme on le croit généralement, boiteuse par nature, mais parce que la route où nous la devons conduire est raboteuse et semée de fondrières, parfois subtilement camouflées par d'astucieux collègues. Nous ne nous plaignons pas, nous nous bornons à réclamer l'indulgence pour la somme innombrable d'erreurs, que comme toute œuvre humaine, comporte la nôtre.

En me donnant la parole, notre Président a rappelé que je suis sénateur. J'en prendrai prétexte pour déserter le domaine professionnel et faire un peu de politique. Il m'en a d'ailleurs donné l'exemple.

Il a évoqué, devant nos collègues étrangers, le souvenir récent des souffrances supportées en commun et dit son espoir dans un avenir réparateur. Après lui, je veux répéter que la France garde impérissable le souvenir des jours d'angoisse où, menacée jusque dans son existence, elle a vu de nobles nations se lever, se placer

à ses côtés et faire triompher avec elle la cause du droit et de la liberté.

Le monde, maintenant, ne peut s'attarder dans la contemplation des ruines. Il faut que l'humanité reprenne sa marche, pour un moment interrompue.

Nous savons qu'une paix définitive ne peut se fonder sur la haine, et qu'il y faudra d'inévitables oublis. La France ne s'y refusera pas. Mais ce qu'il faut dire, parce que c'est la base de toute morale, entre les peuples comme entre les individus, c'est que l'heure de l'oubli ne peut sonner qu'après l'heure de la justice.

Quand ces temps seront venus, quand il ne restera plus qu'à détendre les esprits et à rapprocher les personnes, nul milieu n'y sera plus propice que celui qui nous réunit ici, ce soir, celui de la Science désintéressée.

Je bois à la Société chimique de France, je bois à son cher Président.

Discours de M. LOWRY, professeur à l'Université de Cambridge, représentant la Chemical Society.

Mesdames, Messieurs,

Je pense que je vous dois des excuses pour ma présence parmi vous ce soir. Il y a seulement dix semaines, j'étais l'objet de votre hospitalité si généreuse et si bien connue ; et ce n'était certainement pas mon tour d'avoir l'honneur d'être encore une fois votre hôte. Mais croyez bien que je ne me suis pas proposé comme délégué, c'est le Président de notre Société qui m'a demandé, lundi dernier seulement, de venir vous rendre visite. Et je ne pouvais faire qu'une chose, répondre oui.

Mais pourquoi ai-je été désigné? Avant la guerre, j'étais membre du Conseil de notre Société ; après la guerre, j'ai été vice-président pendant 2 ans, et membre du Comité de rédaction pendant 5 ans ; mais maintenant, je ne suis plus rien, que membre privé. Il y a cependant une explication simple et unique et qui est la vraie : c'est que tout le monde sait que j'aime la France. Et quand on me demande « Voulez-vous aller en France » soit pour le centenaire de Pasteur, soit pour faire une conférence devant vous, ou soit pour dîner comme ce soir avec mes collègues français, je réponds : « Certainement ! A quelle heure dois-je partir? » Voilà pourquoi je suis ici.

M. Matignon a dit que votre Société a été fondée il y a 66 ans, en 1857. Notre Société est un peu plus vieille, puisque nous avons un membre qui a été nommé 4 ans plus tôt. Je veux parler de mon collègue, prof. Liveing qui a été élu membre en 1853. A l'occasion de son soixante-dixième anniversaire de membre de la Société, je fus chargé par notre Conseil de lui présenter ses félicitations. Ce que je fis, le jour suivant, jour de son 96e anniversaire. Il n'est pas encore aussi vieux que Chevreul qui mourut à l'âge de 103 ans, mais nous espérons qu'il atteindra cet âge.

Notre président m'a chargé de vous dire que notre banquet bis-

annuel est déjà fixé au 25 mars 1925, et qu'il espère que votre président et d'autres membres de la Société voudront bien l'honorer de leur présence. Moi aussi, comme nous tous, je serai très heureux de vous voir et de vous faire l'accueil le plus cordial.

M. le professeur LASAUEFF prononce les paroles suivantes :

Mesdames, Messieurs,

Je ne trouve pas de mots qui expriment ma gratitude pour le bienveillant accueil que j'ai reçu dans votre pays. Tout ce que j'ai vu dans vos laboratoires, dans les réunions des Sociétés savantes, sera pour toujours inoubliable pour moi.

Vive la Société chimique de France
Vive M. le président Ch. Moureu.
Vivent les chimistes français.

M. MACHEBEUF, préparateur à la Faculté des Sciences, au nom des jeunes invités remercie en quelques paroles les industriels et la Société chimique de France.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 105. — Action du vide et de la chaleur sur l'hyposulfite et le sulfite de sodium hydratés; par M. PICON.

(31.5.1924.)

En 1842, Rammelsberg (1) indiqua que l'action d'une forte chaleur décomposait l'hyposulfite de sodium en donnant naissance à du soufre, du sulfate et un sulfure brun rouge; Pape en 1864 (2), puis Letts en 1870 (3), obtinrent le sel anhydre. Ultérieurement, Berthelot (4) observa en 1883 que le sel hydraté se décompose par la vapeur d'eau lors d'un chauffage brusque à 200° et que le sel anhydre est stable dans une atmosphère d'azote jusqu'à 400°. Au-dessus de cette température, la décomposition fournirait les produits indiqués par Rammelsberg et la décomposition serait

(1) RAMMESLBERG, *Pogg. Annalen*, 1842, t. **56**, p. 298.
(2) PAPE, *Pogg. Annalen*, 1864, t. **122**, p. 410.
(3) LETTS, *Journ. chem. Soc.*, 1870, t. **23**. p. 424.
(4) BERTHELOT, *C. R.*, 1883, t. **96**, p. 146.

totale à 470°. Enfin, Jaques en 1903 (1) mentionna qu'on chauffant le sel directement, dans un tube à essai, il se forme de l'hydrogène sulfuré, du soufre, du sulfite et du sulfate de sodium.

La discordance existant entre l'opinion des différents auteurs nous a engagé à reprendre l'étude de l'action de la chaleur sur l'hyposulfite de sodium, soit hydraté, soit sec.

L'hyposulfite s'altère très lentement pour une faible température. Le sel anhydre, chauffé dans le vide, est nettement transformé après un séjour de 5 jours à 120°, alors qu'on peut le laisser pendant 1 mois à 100° sans qu'il se modifie. Dans le premier cas, il se produit une très petite quantité de soufre sublimé.

Si l'on chauffe plus fort, la quantité de soufre augmente nettement à partir de 310°. Il se produit toujours des traces de sulfure et de sulfate, mais on obtient surtout une décomposition plus simple du sel en soufre et sulfite de sodium conformément à l'équation suivante :

$$S^2O^3Na^2 = S + SO^3Na^2$$

La réaction est cependant encore très lente à 315°. Après 3 heures à cette température, il ne s'est produit que 2 0/0 de soufre et sulfite et 1,5 0/0 de sulfure et sulfate; après 12 heures entre 355° et 365°, on retrouve 61,52 0/0 de soufre et sulfite. Après 6 heures à 380-385° l'hyposulfite est complètement transformé, l'on obtient 19,09 0/0 de soufre libre, 69,45 0/0 de sulfite, 8,54 0/0 de sulfate et 2,6 0/0 de polysulfure.

Si l'on porte le sel rapidement à une température supérieure à 400°, il se forme des proportions plus fortes des deux derniers sels. La teneur en sulfate atteint 57,76 0/0 lorsqu'on chauffe à 550°, alors que la transformation totale de l'hyposulfite d'après l'équation :

$$4\,S^2O^3Na^2 = 3\,SO^4Na^2 + Na^2S^5$$

en fournit 67,40 0/0. Cette dernière réaction est obtenue par une chauffe brutale à 600°, et telle qu'on arrive à cette température en 15 minutes. Le mélange contient alors en effet 66,93 0/0 de sulfate de sodium. Un dixième seulement du soufre du polysulfure se trouve libéré et distille dans les parties froides de l'appareil.

Nous avons déterminé, en outre, que la transformation déjà connue du sulfite par la chaleur dans le vide avec formation de sulfate et de sulfure se produisait rapidement à 700°. Rappelons que l'équation est la suivante :

$$4\,SO^3Na^2 = 3\,SO^4Na^2 + Na^2S$$

Si l'on chauffe à 300° pendant deux heures de l'hyposulfite placé dans le vide et en le mettant en contact avec un courant de vapeur d'eau, l'on constate que l'attaque est à peu près nulle et qu'il se forme seulement des traces de soufre.

(1) Jaques, *Chem. News*, 1903, t. 88, p. 295.

Si l'on opère à l'air, le sel anhydre à 100° paraît stable, tout au moins pendant un essai de 15 jours. A 120°, il se produit une réaction lente, mais complète en un mois; il se forme de l'acide sulfureux et du sulfate de sodium. Toutefois le sel contient une très petite quantité de soufre, ce qui indique que l'hyposulfite s'est décomposé préalablement en soufre et sulfite de sodium avant de donner par oxydation à l'air de l'acide sulfureux et du sulfate. Sauf en ce qui concerne la petite quantité de soufre qui a échappé à l'action de l'oxygène de l'air, la réaction est la suivante :

$$S^2O^3Na^2 + 3O = SO^2 + SO^4Na^2$$

Cette équation conduit au chiffre théorique de 89,96 0/0 de sulfate de sodium; expérimentalement, on trouve 89,95 0/0.

Donc, contrairement à ce qui a été indiqué, la vapeur d'eau ne décompose pas l'hyposulfite de sodium à 200° et le sel anhydre n'est pas stable jusqu'à 400°.

L'action peu prolongée de la chaleur jusqu'à 300° sur le sel hydraté, en l'absence d'air, se borne à une déshydratation. A 350°, avec le sel anhydre, il se produit une décomposition en soufre et sulfite de sodium. Cette transformation a lieu en réalité dès 120°, mais avec une extrême lenteur.

La décomposition de l'hyposulfite à une température aussi basse avec formation de soufre peut être rapprochée de la facilité avec laquelle ce sel agit comme composé sulfurant. Toutefois on ne peut préparer par simple action de la chaleur du sulfite de sodium pur, le meilleur rendement est d'environ 90 0/0 de la valeur théorique, pour une température de 385°. C'est qu'en effet, même dès 310° température à laquelle la réaction précédente commence à avoir une vitesse sensible, il se forme aussi de petites quantités de polysulfure et de sulfate de sodium.

Les deux réactions sont donc simultanées, mais il paraît très probable que la décomposition de l'hyposulfite fournit toujours dans un premier stade du soufre et du sulfite, celui-ci se transformant ensuite en sulfate et sulfure.

La formule de constitution thiosulfurique donnée le plus souvent pour l'hyposulfite, $SO^2(ONa)(SNa)$, ne peut rendre compte de la formation du soufre et du sulfite dès 120° et dans la proportion de 90 0/0 avant 400°; il est donc nécessaire d'envisager aussi l'existence de la constitution suivante : $S{=}SO(ONa)^2$.

La première formule a cependant été adoptée en 1920 par M. Pascal après l'étude de la susceptibilité magnétique des composés oxygénés du soufre; toutefois les chiffres donnés par ce savant n'indiquent pas que, seule, cette constitution est possible.

L'étude de l'action de la chaleur ne peut certes pas permettre de conclure à la formule définitive de l'hyposulfite, mais elle nous paraît conduire, tout au moins, à envisager l'existence simultanée des deux constitutions indiquées ici. Une combinaison admettant la condensation de quatre molécules d'hyposulfite de sodium est aussi d'accord avec les faits expérimentaux.

N° 106. — Sur le mode de décomposition pyrogénée du propanol-1; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(28.4.1924.)

La décomposition du propanol est étudiée selon la méthode déjà indiquée (1).

Le produit employé est le propanol pur du commerce; il bout à 96°,3 sous 757 mm. On le soumet à la distillation jusqu'à ce que son point d'ébullition atteigne 96°,9 sous la même pression. Après refroidissement, on fait ensuite digérer le liquide sur de la baryte anhydre en poudre, puis on distille le liquide surnageant On ne prend que ce qui se passe à la température constante de 96°,9 à 757 mm. de pression.

La densité du liquide obtenu, prise par la méthode du flacon, avec pesées réduites au vide, est égale à 0,8082 à la température de 16°,8, soit 0gr,8082 par centimètre cube à cette température.

Expériences préliminaires. — On fait passer dans les conditions habituelles les vapeurs de propanol dans le tube de platine chauffé, à raison de 73 mgr. d'alcool par seconde. On soumet à la distillation tractionnée le liquide condensé dans le réservoir; la majeure partie de l'alcool n'a pas subi de décomposition. En effet, le liquide commence à bouillir vers 88°, puis le point d'ébullition monte rapidement vers 97° pour s'y maintenir quelque temps; enfin il s'élève peu à peu jusque vers 100°, point d'ébullition de l'eau.

La fraction qui distille entre 88 et 97° réduit fortement le réactif argentique des aldéhydes; on en traite la majeure partie par l'oxyde d'argent afin d'obtenir le sel d'argent de l'aldéhyde formée.

D'autre part, on laisse s'évaporer spontanément à l'air une masse de 0gr,122 du résidu de la distillation, ce qui reste est à peine visible.

Les gaz formés pendant la pyrogénation sont lavés à l'eau, puis on les fait séjourner sur la potasse pour les débarrasser des petites quantités de propanol qu'ils contiennent encore. Le mélange de ces gaz ainsi purifiés a une odeur légèrement alliacée et un peu empyreumatique mais nullement benzénique. Ce mélange traité par le chlorure cuivreux ammoniacal donne un très faible précipité rouge d'acétylènure cuivreux dont la masse correspond à un volume d'acétylène égal aux 4 millièmes du volume gazeux total. Enfin, d'autre part, 41 centièmes — près de la moitié du volume gazeux —, sont absorbés, à froid, par l'acide sulfurique légèrement fumant et cette absorption est *beaucoup* plus rapide que celle de l'éthylène, du moins pour la plus grande partie du gaz absorbable.

En outre, le mélange gazeux contient encore de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et une paraffine qui ne peut être que de l'éthane provenant de la décomposition secondaire du propanal.

(1) Méthanol, *C. R.*, t. 165, p. 703; éthanol, méthaldéhyde, éthanal, *Bull.* (4), t. 27, p. 34; propénol, benzène, aldéhyde benzoïque; *Bull.* (4), t. 29, p. 39; acide acétique, acétate d'éthyle, propanone; *Bull.* (4), t. 31, p. 113.

La proportion d'hydrogène est contrôlée par le dosage de cet élément à l'aide du chlorure palladeux (1) après absorption des gaz absorbables par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Les réactions de décomposition probables d'après ces essais préliminaires sont les suivants :

(1) $$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = CH^3\text{-}CH^2\text{-}C\begin{cases}O\\H\end{cases} + H^2$$

(2) $$CH^3\text{-}CH^2\text{-}C\begin{cases}O\\H\end{cases} = CH^3\text{-}CH^3 + CO$$

(3) $$CH^3\text{-}CH^2 = CH^2{=}CH^2 + H^2$$

(4) $$CH^2{=}CH^2 = CH{\equiv}CH + H^2$$

(5) $$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + H^2O$$

Cependant, outre le propanol, il se forme une petite quantité de méthanal, sans doute par la réaction primaire :

(6) $$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = H\text{-}CHO + CH^3\text{-}CH^3$$

En effet, faisant passer le propanol dans le tube à raison de 4gr,3 environ par minute et traitant à froid, par l'oxyde d'argent, jusqu'à disparition de toute odeur aldéhydique, les premières fractions qui passent à la distillation lorsqu'on soumet au fractionnement le liquide condensé dans le réservoir préalablement étendu d'eau, puis faisant cristalliser la solution argentique formée, on obtient des cristaux dont la combustion dans le tube de quartz donne les résultats suivants : 0gr,1991 de cristaux secs fournissent 0gr,1192 d'anhydride carbonique, 0gr,0440 d'eau et 0gr,1252 d'argent.

D'autre part, dissolvant dans l'eau une autre fraction de ces cristaux, traitant la solution par la soude en excès, puis acidulant par l'acide acétique, on obtient un liquide qui fournit, au bout de quelque temps. vers 70-75°, un précipité de calomel avec le chlorure mercurique. Cette réaction et l'analyse des cristaux citée plus haut indiquent que ceux-ci sont constitués par un mélange de 31 centièmes de formiate d'argent, et de 69 centièmes de propionate d'argent dont la composition concorde avec les résultats de l'analyse :

Composition. — Trouvée : C 0/0, 16,33; H 0/0, 2,45; Ag 0/0, 62,88. — Calculée : C 0/0, 16,58; H 0/0, 2,21; Ag 0/0, 62,63.

La quantité de méthanal formée est d'ailleurs très petite ; à cause de sa volatilité, cette aldéhyde se trouve entièrement dans la première fraction distillée du liquide du réservoir; or, après traitement de ce liquide par l'oxyde d'argent, la solution obtenue contient, en totalité, 0gr,726 d'argent, correspondant à :

$$\frac{0.726}{0.6263} \times 0.31 \times \frac{30.02}{152.89} = 0^{gr}.071$$

de méthanal sur une masse totale de liquide condensé dans le

(1) J. A. Muller et A. Foix, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 31, p. 713.

réservoir égale à $10^{gr},695$, soit une proportion de 6 à 7 millièmes seulement.

Enfin, comme dans tous les cas analogues, pour les vitesses de passage assez grandes des vapeurs dans le tube de platine chauffé, la réaction 4 qui fournit l'acétylène n'a qu'une importance très faible.

En somme la pyrogénation du propanol donne des réactions du même genre que celles obtenues dans la pyrogénation de l'éthanol. L'important est de déterminer le rapport des coefficients de réaction des deux décompositions du premier ordre 1 et 5.

Essais de pyrogénation. Le calcul de la composition des gaz obtenus se fait en déterminant sur le gaz lavé à l'eau et qui a séjourné sur la potasse : 1° le volume gazeux absorbé par l'acide sulfurique fumant ; 2° l'oxyde de carbone ; 3° la somme des volumes d'anhydride carbonique formés pendant une série de passages sur CuO du gaz restant, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de gaz absorbables par la potasse.

Puisque, d'après les réactions précédentes, les gaz combustibles, après absorption des hydrocarbures non saturés et de l'oxyde de carbone, ne sont composés que d'éthane et d'hydrogène, le volume d'éthane est égal à la moitié de celui de l'anhydride carbonique formé par combustion sur l'oxyde cuivrique, et le volume de l'hydrogène est égal au volume des gaz combustibles avant la combustion, — soit le volume du mélange gazeux diminué de celui de l'azote — moins celui de l'éthane.

D'autre part, le volume primitif de l'éthane, — avant sa décomposition partielle en éthylène et hydrogène — est égal, d'après la réaction 2, à celui de l'oxyde de carbone.

Enfin le volume de l'éthane décomposé est égal, d'après les réactions 3 et 4, à la somme des volumes d'éthylène et d'acétylène contenus dans le mélange gazeux ; donc le volume d'éthylène est égal à celui de CO diminué de celui de l'éthane libre et de l'acétylène.

De plus, le volume du propylène est égal au volume gazeux absorbé par l'acide sulfurique fumant diminué de la somme des volumes d'éthylène et d'acétylène.

Connaissant ainsi la composition du gaz et son volume à 0 et 760 on en déduit les volumes d'hydrogène, d'oxyde de carbone et de propène, résultant des réactions 1 à 5 formées pendant la pyrogénation. Par suite, en divisant ces valeurs par 22,4, on obtient le nombre n_1 de molécules milligrammes d'aldéhyde qui ont pris naissance, le nombre n_2 de celles qui ont été décomposées suivant la réaction 2, et enfin le nombre n_5 de molécules d'alcool ayant subi la décomposition 5.

D'autre part, m étant la masse mgr. d'alcool évaporé, le nombre de molécules milligr. correspondant à cette masse est égal à $\frac{m}{60.08} = N$; en sorte que les coefficients des réactions principales 1, 2, 5 sont respectivement égaux à :

$$x_1 = \frac{n_1}{N} \qquad x_2 = \frac{n_2}{n_1} \qquad x_5 = \frac{n_5}{N}$$

La valeur de n, nombre moyen de molécules à l'état gazeux ayant traversé le tube de platine par seconde pendant l'expérience, s'obtient en faisant la somme (1) du nombre de molécules d'alcool évaporé, plus celui de l'alcool non décomposé, plus celui de l'aldéhyde libre, plus celui de l'eau provenant de la réaction 5 et qui est égal à n_5, plus celui qui correspond au volume gazeux V_0, lequel est égal à $\frac{V_0}{22.4}$; et divisant la moitié de cette somme par la durée de l'expérience.

Voici les résultats obtenus :

Expériences	I	II	III	IV
Durée	34s	88	59.5	65
Masse évaporée	832mgr	3210	3108	3611
Volume gaz pur à 0 et 760	561cc	586	551	576

Composition du gaz sur 100 volumes :

C^3H^6	18.8	30.8	36.7	37.8
C^2H^4	8.5	4.4	0.6	0.7
C^2H^2	2.3	0.6	0.6	0.5
CO	21.5	17.4	13.6	13.1
H^2	38.2	35.5	36.4	36.0
C^2H^6	10.7	12.1	12.4	11.9

x_1	0.19	0.15	0.16	0.15
x_2	0.79	0.57	0.40	0.38
x_5	0.34	0.15	0.17	0.16
$\frac{x_1}{x_5}$	1.14	1.00	0.94	0.94
n	0.70	0.73	1.05	1.10
nx_2	0.55	0.42	0.42	0.42

Ce tableau montre que les produits nx_2 concernant la réaction 2 sont constants, au moins pour les coefficients de réaction ne dépassant pas notablement 0,5; la réaction 2 est donc bien du second ordre.

Le rapport des coefficients de décomposition thermique des réactions 1 et 5 concernant une même expérience sont sensiblement constants. Or ils expriment ceux des constantes de vitesse de décomposition *primaire* de la molécule soumise à la pyrogénation. Ce rapport est sensiblement égal à l'unité; autrement dit, lorsque l'on soumet le propanol à la pyrogénation brusque, des fractions moléculaires sensiblement égales de cet alcool subissent les deux

(1) Le volume d'hydrogène correspondant à la réaction 1 est celui de l'hydrogène formé pendant la pyrogénation diminué de la somme de ceux qui correspondent aux réactions 3 et 4, volumes qui sont eux-mêmes égaux aux volumes d'éthylène et d'acétylène.

décompositions simultanées :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH = CH^3\text{-}CH^2\text{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + H^2$$

$$CH^3\text{-}CH^3\text{-}CH^2OH = CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + H^2O$$

bien que la première de ces réactions, qui résulte de la combinaison de l'hydrogène de l'oxhydrile alcoolique avec un atome d'hydrogène du groupe méthylène-1 avec transformation de l'oxygène de l'oxhydrile en oxygène de carbonyle paraisse être une réaction un peu plus simple, c'est-à-dire exigeant une « moindre déformation » de la molécule que celle qui correspond à la seconde réaction; celle-ci provient de la condensation entre l'oxhydrile alcoolique et un atome d'hydrogène du groupe méthylène 2 avec élimination d'une molécule d'eau.

En réalité, à cause de la diffusion d'une partie de l'hydrogène à travers les parois du tube de platine, la quantité d'hydrogène formée pendant la pyrogénation est supérieure à celle constatée. Le calcul du coefficient de la réaction 1 étant basé sur cette dernière quantité, le coefficient trouvé est nécessairement un peu inférieur au coefficient véritable. C'est-à-dire que la réaction 1 qui se fait avec la moindre déformation moléculaire est bien, des deux décompositions principales, la décomposition prépondérante.

N° 107. — Sur le mode de décomposition pyrogénée de l'oxyde d'éthyle; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(28.4.1924.)

Le produit étudié est l'éther absolu du commerce, distillé sur le sodium. Il bout à la température constante de 34°,8 sous la pression normale de 760 mm.

Le procédé d'expérience est celui déjà indiqué (1).

On veut d'abord déterminer les composés condensables vers 0 qui prennent naissance dans la pyrogénation. Pour cela on fait passer l'éther dans le tube de platine chauffé avec une vitesse de 81 mgr. par seconde. Les produits de la décomposition arrivent dans le serpentin et le réservoir en platine refroidis dans la glace. L'odeur du liquide condensé est celle de l'éther et de l'aldéhyde ordinaire. On soumet ce liquide à la distillation fractionnée : Sur 100 parties de liquide, 61 passent entre 33° et 34°,8 sous la pression normale; puis la température se maintient sensiblement constante à 34°,8 pour monter ensuite rapidement de 34°,8 à 39°. La fraction 34°,8-39° représente 35,4 parties du liquide primitif. Il reste un faible résidu : 3,6 0/0.

(1) Méthanol : *C. R.*, t. 165, p. 703; éthanol, métaldéhyde, éthanal : *Bull.* (4), t. 27, p. 34; propénol, benzène, aldéhyde benzoïque : *Bull.* (4), t. 29, p. 39; acide acétique, acétate d'éthyle, propanone : *Bull.* (4), t. 31, p. 113.

Dans la première fraction, l'aldéhyde ordinaire est nettement caractérisée; on la sature, dans un mélange réfrigérant, de gaz ammoniac sec; elle est fixée sous la forme d'aldéhydate cristallisé. La quantité d'aldéhyde correspondant à l'aldéhydate représente 6 0/0 du liquide employé, soient 3,65 parties sur 61.

Le résidu de la distillation possède l'odeur caractéristique de l'aldéhyde crotonique, laquelle se forme, comme l'on sait, par aldolisation de l'aldéhyde ordinaire et déshydratation subséquente de l'aldol formé. Ce résidu est traité par le réactif argentique des aldéhydes. Il contient 13,3 0/0 d'aldéhyde crotonique, soit 0,48 sur les 3,6 parties du résidu.

Enfin la seconde fraction du liquide primitif distillé renferme environ 0,04 d'aldéhyde crotonique.

Le seul produit important, condensable vers 0, résultant de la pyrogénation de l'éther est donc l'aldéhyde ordinaire, dont une partie subit la crotonisation après transformation en aldol. Cette aldéhyde résulte de la décomposition du premier ordre :

$$\text{(I)} \qquad CH^3\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}CH^3 + CH^3\text{-}C\begin{cases} //O \\ \backslash H \end{cases} \quad (1)$$

laquelle donne lieu à deux réactions du second ordre, l'une :

$$\text{(II)} \qquad CH^3\text{-}C\begin{cases} //O \\ \backslash H \end{cases} = CO + CH^4$$

démontrée antérieurement, et l'autre :

$$\text{(III)} \qquad CH^3\text{-}CH^3 = CH^2{=}CH^2 + H^2$$

Par condensation interne de l'oxyde d'éthyle, une seconde réaction du premier ordre peut se produire :

$$\text{(IV)} \qquad CH^3\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^3 = 2\,CH^2{=}CH^2 + H^2O$$

Enfin une fraction de l'éthylène formé dans les décompositions III et IV se transforme en acétylène et hydrogène :

$$\text{(V)} \qquad CH^2{=}CH^2 = CH{\equiv}CH + H^2$$

Cette dernière décomposition, nulle dans les cas où la vitesse de passage des gaz dans le tube chauffé est grande, acquiert une importance d'autant plus grande que cette vitesse, à température élevée, est plus petite.

Telles sont les principales réactions provoquées par la pyrogénation brusque de l'oxyde d'éthyle, à haute température.

Afin de vérifier que les différents gaz prévus ainsi prennent

(1) Cette réaction montre bien que dans la formation des aldéhydes RCHO aux dépens des alcools primaires R.CH²OH, ces aldéhydes se forment par départ de deux atomes d'hydrogène, *dont un de l'oxhydrile*, et non — comme on l'écrit souvent — par départ des deux atomes d'hydrogène du groupement méthylène CH².

réellement naissance, on soumet à l'analyse, par la méthode habituelle, le mélange gazeux provenant d'une pyrogénation, après l'avoir parfaitement lavé à l'eau et éliminé l'aldéhyde qu'il pouvait encore contenir par un séjour assez prolongé sur la potasse.

On trouve :

	Volume absorbé
Après séjour sur l'acide sulfurique fumant	24.70
Après séjour sur le chlorure cuivreux ammoniacal	7.60
Après une série de passages successifs sur CuO et KOH, jusqu'à cessation d'absorptions finales.	
Après CuO	10.83
Après KOH	17.41
	60.54

Enfin on trouve, sur ce volume de gaz : $0^v,13$ d'acétylène. La composition du gaz peut donc être la suivante :

		Volume de CO^2 correspondant
C^2H^4	24.57	49.14
C^2H^2	0.13	0.26
CO	7.60	7.60
CH^4	7.60	7.60
C^2H^6	4.90	9.80
H^2	15.74	0.00
	60.54	74.40

car, d'après la réaction II, il se produit volumes égaux de CO et de CH^4, et en retranchant de 17,41, somme des volumes de CO^2 provenant de la combustion de CH^4 et C^2H^6, 7,60, volume de CO^2 provenant de CH^4, on trouve 9,81 pour le volume de CO^2 provenant de C^2H^6. Le volume de C^2H^6 est donc : $\frac{9,81}{2} = 4,90$, et celui de l'hydrogène : $10,83 + \frac{9,81}{2} = 15,74$ (1).

On vérifie ce résultat en remarquant que la combustion de 7,60 de CH^4 plus 4,90 de C^2H^6, plus 15,74 de H^2, soit, en tout, $28^{vol},24$ du mélange gazeux combustible obtenu, après absorption de $C^2H^4 + C^2H^2 + CO$, donnent $17^{vol},40$ de CO^2. La contraction de volume par suite du passage des $28^{vol},24$ de gaz sur l'oxyde cuivrique, doit donc être égale à $28,24 - 17,40 = 10,84$, comme on le trouve.

Pour contrôler ces résultats, on brûle complètement sur CuO, $61^{vol},87$ du gaz analysé, et on obtient $76^{vol},75$ de CO^2. Or les deux rapports :

$$\frac{74.40}{60.54} = 1.229 \quad \text{et} \quad \frac{76.75}{61.87} = 1.240$$

(1) Car le méthane, en brûlant sur CuO, donne son propre volume de CO^2 et, par conséquent, n'amène aucun changement de volume, alors que l'éthane fournit le double de son volume de CO^2 et, par suite, diminue de son propre volume la contraction due à la combustion de l'hydrogène.

des volumes de CO^2 aux volumes du gaz, déduit de l'analyse et obtenu directement, sont sensiblement égaux.

D'autre part, on fait passer lentement, en le déplaçant par du mercure, 332cc,3 de gaz sec sur une colonne d'oxyde cuivrique de 30 cm. placée dans un tube à combustion en quartz, et on recueille, après avoir purgé le tube par un courant d'air pur et sec, 0gr,424 d'eau, ce qui correspond à 0mgr,143 d'hydrogène par centimètre cube de gaz : Or, d'après la composition du gaz trouvée plus haut, ce gaz doit contenir 0mgr,142 d'hydrogène par centimètre cube.

Dans une autre expérience où le gaz présente la composition suivante :

		Volume de CO^2 correspondant
C^2H^4	23.14	46.28
C^2H^2	0.06	0.12
CO	9.77	9.77
CH^4	9.77	9.77
C^2H^6	2.53	5.06
H^2	17.11	0.00
	62.38	71.00

qui fournit le rapport :

$$\frac{71.00}{62.38} = 1.138$$

on trouve, par expérience, que la combustion complète de 55vol,88 de ce gaz donne 63vol,85 de CO^2 ; ce qui correspond au rapport :

$$\frac{63.85}{55.88} = 1.143$$

nombre très voisin de 1.138.

Les résultats des expériences de pyrogénation de l'éther sont consignés sur le tableau suivant :

Le coefficient x_1 de la réaction I est égal à la somme du nombre de molécules d'aldéhyde libre, plus le nombre de molécules d'oxyde de carbone, divisée par le nombre de molécules d'oxyde d'éthyle vaporisé. Quant au coefficient x_2 de la réaction II, on l'obtient en divisant le nombre de molécules de CO par la somme de ce nombre de molécules et celui de l'aldéhyde libre.

Enfin la valeur de *n* est obtenue en faisant la somme : nombre de molécules-grammes d'éther évaporé plus nombre de molécules-grammes d'éther non décomposé et d'aldéhyde libre, plus nombre de molécules-grammes qui correspondent au volume gazeux, et divisant la moitié de cette somme par la durée de l'expérience.

Expériences	I	II	III	IV
Durée	47s	32	31	20
Masse évaporée	509mgr	760	705	1120
Volume du gaz à 0 et 760	571cc	535	577	271

Composition du gaz pur sur 100 volumes :

C^2H^4	18.6	31.6	28.6	33.7
C^2H^2	5.2	0.8	1.4	0.0
CO	21.3	22.3	22.7	20.3
H^2	31,0	23.9	25.5	22.7
CH^4	20.9	21.4	21.8	20.3
C^2H^6	0.0	0.0	0.0	3.0
Aldéhyde libre	57mgr	87	78	91
x_1	0.98	0.71	0.80	0.30
x_2	0.81	0.73	0.77	0.54
n	0.36	0.61	0.63	1.00

La lecture de ce tableau montre d'abord que, le volume d'hydrogène contenu dans les mélanges gazeux est, en général, inférieur à la somme des volumes résultant des décompositions de C^2H^6 et de C^2H^4; ceci est dû à la diffusion d'une partie de l'hydrogène à travers les parois chauffées du tube en platine pendant les expériences. Cependant, dans l'expérience I, l'hydrogène trouvé dans le mélange gazeux surpasse celui qui correspond à la formation de l'éthylène et de l'acétylène. Dans cette expérience, la vitesse de passage des gaz a été faible, il s'est formé une certaine quantité d'hydrocarbures très condensés qui se sont déposés en majeure partie dans le serpentin, tandis que, d'autre part, se déposait, dans le tube de platine chauffé, une petite quantité de graphite. La formation de ces carbures et de ce graphite entraîne la production d'hydrogène et, d'autre part, le graphite tapissant l'intérieur du tube de platine diminue la diffusion de ce gaz.

Quant aux réactions indiquées plus haut, celle (IV)

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^3 = 2\,CH^2\text{-}CH^2 + H^2O$$

qui donne naissance, par condensation interne, à deux molécules d'éthylène, ou une molécule de cyclobutane :

$$\begin{array}{c} CH^2\text{—}CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2\text{—}CH^2 \end{array}$$

ne se produit pas, ou bien en proportion négligeable. La seule décomposition primaire que subisse la molécule d'oxyde d'éthyle brusquement chauffée est donc celle exprimée par la réaction I :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}CH^3 + CH^3\text{-}C\begin{array}{l} {\nearrow}O \\ {\searrow}H \end{array}$$

qui consiste en la combinaison des deux groupes méthyle de cette molécule, avec formation de diméthyle ou éthane, et en la migration d'un atome d'hydrogène du reste de la molécule avec création d'un groupe méthyle et d'un groupe carbonyle, c'est-à-dire d'éthanal.

Il ne paraît pas qu'il puisse y avoir « moindre déformation » de la molécule d'éther.

N° 108. — Sur le mode de décomposition pyrogénée brusque, à haute température, de l'anhydride acétique; par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(28.4.1924.)

L'anhydride acétique, — comme l'acide acétique, comme tous les corps étudiés précédemment (1), — passant, à l'état de vapeur, dans un tube de platine maintenu à une température voisine de 1150°, se décompose en déformant le « moins possible » sa molécule.

L'anhydride utilisé est celui du commerce rectifié. Il passe entièrement à la distillation entre 137°,8 et 138°,6 sous la pression de 767 mm. de mercure. Sa densité est égale à 1.0772 à 16°,7. Kopp donne 1.080 pour la densité, par rapport à celle de l'eau, de l'anhydride acétique à 15°,2, soit 1.0774 à 16°,7. Une seconde détermination, à 17°,3, donne 1.0764, alors que le nombre de Kopp correspondant à cette température est 1.0766.

Expériences préliminaires. — Lorsque l'anhydride acétique se décompose, un gaz prend naissance, d'odeur suffocante, lentement mais complètement soluble dans l'eau qui devient acide. En neutralisant la solution par la baryte on constate que son acidité est bien supérieure à celle qui pourrait résulter de l'entraînement par les produits gazeux, au sortir du réfrigérant, de traces d'anhydride acétique non décomposé. L'évaporation de la solution barytique neutre laisse un résidu qui présente les caractères de l'acétate de baryum. Le traitement d'une partie de la solution acide par un excès d'oxyde d'argent précipité donne, après filtration et évaporation à cristallisation de la solution neutre, de belles aiguilles brillantes possédant les propriétés des cristaux d'acétate d'argent. L'analyse élémentaire de 0gr,3421 du sel d'argent sec donne 0g,1780 d'anhydride carbonique et 0g,0583 d'eau. Il reste un résidu d'argent pesant 0g,2220. Ces nombres indiquent, pour le produit brûlé, la composition suivante :

Trouvé : C 0/0, 14.19; H 0/0, 1.91; Ag 0/0 64.89. — Calculé pour CH^3CO^2Ag : C 0/0, 14.38; H 0/0, 1.82; Ag 0/0, 64.63.

Il semble donc, d'après ces déterminations, que le gaz à odeur suffocante recueilli dans la pyrogénation de l'anhydride acétique, soit du cétène CH^2CO. Ce corps, en présence d'eau, fixe, par molécule, une molécule d'eau, avec formation d'acide acétique. La présence du cétène dans les produits de pyrogénation de l'anhydride acétique a du reste déjà été signalée.

Le liquide condensé dans le réservoir réfrigérant où passent les produits de la pyrogénation est parfaitement limpide. Il commence à bouillir, sous la pression normale, vers 130°, puis la température s'élève et se fixe vers 138°. A cette température, c'est de l'anhydride acétique qui passe, un titrage à la liqueur de baryte le montre. Le titre barytique de la fraction du liquide passant entre 130 et 138° est

(1) Méthanol : *C. R.*, t. **165**, p. 703; éthanol, métaldéhyde, éthanal : *Bull.* (4), t. **27**, p. 34; propénol, benzène et aldéhyde benzoïque : *Bull.* (4), t. **29**, p. 39; acide acétique, acétate d'éthyle, propanone, *Bull.* (4), t. **31**, p. 113.

inférieur à celui qui correspond au titre de l'anhydride. Cette fraction contient donc une certaine quantité d'acide acétique, lequel bout à 117-118°.

Enfin le résidu de la distillation est principalement composé d'anhydride acétique, avec une trace de corps étrangers. Lorsque la vitesse de passage des vapeurs d'anhydride dans le tube de platine chauffé diminue, la proportion de corps étrangers non titrant dans le résidu augmente un peu. Ces corps paraissent être surtout des hydrocarbures très condensés et, dans les cas où ils existent en quantité un peu notable, c'est-à-dire pour les très faibles vitesses de passage dans le tube des vapeurs à étudier, on constate la présence d'un peu de graphite dans le tube en platine, cependant que la proportion d'hydrogène libre du mélange gazeux augmente.

Le mélange gazeux, après agitation avec de l'eau pour éliminer complètement le cétène et les traces d'anhydride acétique qu'il contient est ainsi constitué : CO^2, C^2H^4, C^2H^2, CO, H^2, CH^4. Ceci est confirmé par le contrôle effectué en déterminant, sur une fraction du gaz, par le procédé habituel, sa composition, puis vérifiant, sur une autre fraction, que la combustion complète par l'oxyde cuivrique fournit bien la quantité de CO^2 correspondant à la comcombustion des gaz carbonés du mélange gazeux.

Expériences de pyrogénation. — Le tableau suivant résume les résultats donnés par les expériences.

La masse d'anhydride acétique entraîné par le courant gazeux après condensation dans le réservoir en platine de l'anhydride qui n'a pas subi de décomposition et de l'acide acétique, est calculée d'après la tension de vapeur f de l'anhydride acétique à la température du réfrigérant et au volume V_0 de gaz formé, privé de cétène, d'après la relation :

$$\frac{x}{V_0 + x} = \frac{f}{H}$$

d'où :

$$x = \frac{f V_0}{H - f}.$$

x étant le volume de vapeurs d'anhydride contenu dans le mélange gazeux, et H la pression barométrique.

La proportion de cétène est déterminée en titrant à la liqueur de baryte N/10 la totalité de l'eau sur laquelle le gaz est recueilli, mélangée à celle entrée dans le ballon après la prise du gaz pour l'analyse. Cette eau contenant toujours un peu d'acide carbonique dissous, on dose cet acide en le précipitant à l'état de carbonate de baryum et dosant ensuite le baryum du carbonate précipité sous la forme de sulfate. Du titre N/10 de baryte de l'eau on retranche celui correspondant à l'anhydride carbonique dissous et à l'anhydride acétique entraîné par le gaz.

Expériences	I	II	III	IV
Durée	35^s	30	23	21,7
Masse d'anhydride vaporisé	2^gr,152	1,582	0,619	0,383
Masse liquide condensé réfrigérant	1^gr,797	1,200	0,306	0,085
Volume à 0 et 760 du gaz pur formé	195^cc	237	241	259
Cétène entraîné par le gaz	0^gr,114	0,107	0,038	0,010

Composition centésimale en volume du gaz pur :

CO^2	13,7	11,1	11,1	8,9
C^2H^4	14,1	11,2	9,2	7,4
C^2H^2	»	0,8	0,9	1,2
CO	46,1	48,5	47,9	50,4
H^2	5,6	9,3	10,6	12,2
CH^4	20,5	19,1	20,3	19,9

Quelles sont donc les réactions principales qui se produisent dans la pyrogénation de l'anhydride acétique?

D'abord les expériences préliminaires montrent qu'il se forme, dans cette pyrogénation, des quantités notables de cétène et d'acide acétique. Ces deux corps proviennent évidemment du dédoublement de la molécule d'anhydride acétique :

$$(1) \qquad \begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\Big\rangle O = CH^2CO + CH^3CO^2H$$

Ensuite une partie du cétène et de l'acide acétique se décomposent, le cétène d'après l'équation ;

$$(2) \qquad 2CH^2CO = C^2H^4 + 2CO$$

et l'acide acétique selon la réaction connue :

$$(3) \qquad CH^3CO^2H = CH^4 + CO^2$$

Quant à l'hydrogène, il s'en forme une certaine quantité dans la décomposition de l'éthylène en acétylène et hydrogène, il s'en forme, ainsi qu'il a été dit, au sujet des expériences préliminaires, une quantité d'autant plus grande que la vitesse de passage des gaz dans le tube en platine est plus petite, mais sa masse principale résulte d'une seconde réaction du premier ordre : la décomposition de l'anhydride acétique selon l'équation :

$$(4) \qquad \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\Big\rangle O = CH^4 + H^2 + 3CO$$

Si les décompositions précédentes, avec celle d'une partie de l'éthylène en hydrogène et acétylène :

$$(5) \qquad C^2H^4 = C^2H^2 + H^2$$

sont bien les principales dans la pyrogénation de l'anhydride acétique, le volume de l'hydrogène trouvé diminué de celui de l'acétylène doit être égal au volume du méthane trouvé diminué de celui de l'anhydride carbonique.

D'autre part, le volume de l'oxyde de carbone formé doit être

égal à trois fois la différence de volume CH^4-CO^2 plus deux fois le volume de l'éthylène ou bien de la somme $C^2H^4 + C^2H^2$.

Le tableau suivant montre qu'il en est sensiblement ainsi :

Expériences	I	II	III	IV
CH^4	20,5	19,1	20,3	19,9
CO^2	13,7	11,1	11,1	8,9
Différence	6,8	8,0	9,2	11,0
(H^2-C^2H^2)	5,6	8,5	9,7	11,0
3(CH^4-CO^2)	20,4	24,0	27,6	33,0
2($C^2H^4 + C^2H^2$)	28,2	24,0	20,2	17,2
Somme	48,6	48,0	47,8	50,2
CO	46,1	48,5	47,9	50,4

Les considérations précédentes se trouvent encore confirmées par ceci qu'en admettant la réalité des équations 2 et 3, les décompositions qu'elles représentent sont bien des réactions du second ordre.

On calcule d'abord les coefficients x_1, x_2, x_3, x_4 des réactions 1, 2, 3, 4. A cet effet, on remarque que le nombre C des molécules milligrammes de cétène libre entraîné par le gaz est égal à la masse milligramme de ce corps trouvé dans les produits de réaction, divisée par 42.02; et que le nombre de molécules de cétène décomposé est égal à :

$$C' = 2 \times \frac{V_0 c}{22.4}$$

V_0 étant le volume total des gaz et c la proportion d'éthylène par unité de volume,

Le nombre des molécules de cétène formé est ainsi égale à $C + C' = C''$; c'est aussi le nombre de molécules d'acide acétique.

D'autre part, C_1 représentant la proportion, par unité de volume, du gaz carbonique formé, le nombre de molécules d'acide acétique décomposé est :

$$A = \frac{V_0 C_1}{22.4}$$

Enfin le nombre de molécules d'anhydride acétique évaporé est égal au quotient de la masse de l'anhydride par sa masse moléculaire, et celui de l'anhydride décomposé suivant 4 est :

$$D = \frac{V_0 h}{22.4}$$

$V_0 h$ étant égal au volume d'hydrogène formé diminué de celui

qui correspond à l'acétylène :

Expériences	I mol.	II	III	IV
Cétène libre entraîné par le gaz C ...	2,71	2,55	0,90	0,24
Cétène décomposé C'..............	2,46	2,54	2,17	1,99
Cétène et acide acétique formés C''..	5,17	5,09	3,07	2,23
Acide acétique décomposé A.......	1,19	1,17	1,19	1,03
Anhydride acétique évaporé E......	21,05	15,50	6,07	3,76
Anhydride acétique décomposé D...	0,49	0,90	1,04	1,27
$x_1 = \frac{C''}{E}$	0,25	0,33	0,51	0,59
$x_2 = \frac{C'}{C''}$	0,48	0,50	0,71	0,89
$x_3 = \frac{A}{C'}$	0,23	0,23	0,39	0,46
$x_4 = \frac{D}{E}$	0,02	0,06	0,17	0,34

Pour calculer la valeur du nombre moyen n de molécules milligrammes ayant traversé le tube dans l'unité de temps, on fait la somme des volumes de l'anhydride acétique vaporisé, de l'anhydride non décomposé — égal à celui de l'anhydride vaporisé moins celui décomposé suivant les réactions 1 et 4, — du cétène et de l'acide acétique libres, enfin du nombre de molécules correspondant au gaz pur formé, soit $\frac{Vo}{22.4}$. En désignant par S la somme des nombres de ces molécules on a :

$$n = \frac{S}{2t}$$

t étant la durée de l'expérience.

Le tableau suivant montre que les réactions 2 et 3 sont du second ordre puisque les produits des coefficients de ces réactions par n qui est proportionnel à l'inverse du temps sont constants (1) :

Expériences	I	II	III	IV
n................	0,74	0,70	0,47	0,39
nx_2..............	0,35	0,35	0,33	0,35
nx_3..............	0,17	0,16	0,18	0,18

Les rapports des coefficients x_1 et x_4 ne sont pas constants. Ceci semble indiquer que l'hydrogène est fourni non seulement par la réaction 4 et par la décomposition partielle de l'éthylène, mais encore par des réactions donnant naissance à des carbures très condensés, et même à du carbone libre, réactions dont l'importance est d'autant plus grande que la vitesse de passage des gaz dans le tube en platine est plus faible.

(1) J. A. Muller. Remarques sur les décompositions chimiques simultanées ou successives provoquées par des agents physiques, *C. R.*, t. **169**, p. 793.

Lorsque la vitesse de passage est grande, la majeure partie de l'anhydride acétique se décompose selon la réaction 1, c'est-à-dire conformément au principe de la moindre déformation moléculaire. La décomposition de l'anhydride acétique en cétène et acide acétique n'est due qu'à une simple scission de la molécule d'anhydride avec déplacement d'un atome d'hydrogène.

N° 109. — Le glucose des glucosides et des disaccharides, par H. COLIN et A. CHAUDUN.

Le *d*-glucose peut exister sous trois états, caractérisés notamment par leurs pouvoirs rotatoires, + 110 (glucose α), + 19 (glucose β) et + 52,5 (glucose à pouvoir rotatoire limite). Les deux formes extrêmes sont instables en solution et se transforment en glucose à pouvoir rotatoire + 52,5 avec des vitesses propres qui dépendent de la température, de la réaction du milieu, etc...

Diverses considérations de valeur très inégale ont contribué à accréditer l'idée que le glucose stable n'est qu'un mélange équilibré correspondant à une partie de glucose α pour deux parties de glucose β; seules, par conséquent, les deux formes extrêmes pourraient faire partie de la molécule des saccharides et des glucosides.

Dès qu'il s'agit de dire quelle variété de glucose entre dans la molécule d'un polyose ou d'un glucoside, les incertitudes redoublent et l'on se trouve le plus souvent réduit à des suppositions.

Les glucosides artificiels des deux séries β et α ont été particulièrement étudiés à cet égard. « On admet (1) que la stéréo-isomérie de ces deux séries de glucosides tient à ce que, dans les premiers, le glucose est sous la forme β ($[\alpha]_D = +20$) tandis que, dans les seconds, il est sous la forme α ($[\alpha]_D = +106$). »

Les seules données positives que l'on possède aujourd'hui sur la nature du glucose combiné sont tirées des récents travaux d'Amé Pictet (2). Il semble bien que la distillation sous pression réduite soit un moyen de diagnose du groupe glucosique β si l'on pose en principe que, chaque fois que la lévoglucosane passe à distillation, la preuve est faite que le produit soumis à l'expérience renferme du glucose à pouvoir rotatoire faible. Or, de l'avis de l'auteur, il y a tout lieu de croire que la lévoglucosane est l'anhydride du glucose β au même titre que la glucosane est celui du glucose α.

Malgré tout, la solution la plus directe serait d'atteindre le glucose lui-même. Inutile de songer à l'isoler de ses combinaisons car, détachées par hydrolyse, les variétés α et β évoluent aussi vite. Mais il suffirait, pour les identifier avec certitude, de voir qu'elles sont instables et de déterminer le sens de leur transformation. Cela ne paraît pas impossible si l'on arrive à réaliser des conditions telles que la vitesse d'hydrolyse soit nettement supérieure à la vitesse d'évolution du glucose libéré; il se produira alors des per-

(1) Bourquelot, *Exposé de ses travaux*, 2e partie, p. 79, Gauthier-Villars, 1917.

(2) A. Pictet, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. **37-38**, p. 641.

turbations dans les propriétés optiques des liqueurs et la comparaison entre les données polarimétriques et les chiffres fournis par réduction permettra de saisir chacun des deux phénomènes qui se superposent : dédoublement de la molécule et transformation du glucose libéré.

Une telle entreprise est vaine si l'on opère l'hydrolyse à chaud au moyen des acides étendus, l'élévation de température et l'acidité accélérant l'évolution du glucose; mais il en va tout autrement si l'on s'adresse aux ferments solubles qui peuvent agir à la température ordinaire et en milieu neutre; aussi pensions-nous depuis longtemps que l'étude minutieuse de l'hydrolyse diastasique devait procurer des renseignements précieux sur la nature du glucose combiné.

Lors de nos recherches sur les lois mathématiques de l'hydrolyse diastasique des β-glucosides d'alcools (1), nous avions constamment observé des différences sensibles entre les résultats obtenus par voie optique et par réduction : les poids de glucose fournis par les dosages à la liqueur cupro-sodique étaient supérieurs à ceux que donnait le polarimètre et les divergences allaient en s'atténuant à mesure que se poursuivait l'hydrolyse.

Voici, à titre d'exemple, quelques chiffres concernant le méthylglucoside β.

Poids de glucose p. 100 cm³.

I. Solution à 0gr,5 p. 100 cm³.		II Solution à 1 gr. p. 100 cm³.		III. Solution à 4 gr. p. 100 cm³.	
Réduction	Polarimètre	Réduction	Polarimètre	Réduction	Polarimètre
gr 0,172	gr 0,098	gr 0,291	gr 0,155	gr 0,480	gr 0,282
0,269	0.160	0,404	0,262	0,525	0,850
0,380	0,267	0,539	0,409	0,727	0,626
0,410	0,341	0,595	0,500	1,401	1,237
		0,808	0,700		

Ces résultats s'expliquent aisément si le sucre mis en liberté correspond à une variété instable qui, aussitôt détachée, évolue vers la forme stable; mais alors le pouvoir rotatoire du glucose libéré varie à chaque instant et l'indice de réduction enzymolytique ne saurait rester constant.

Pour contrôler ces vues. nous avons été amenés à effectuer des mesures de plus en plus précises. Nous nous sommes servis du polarimètre Jobin et Yvon à prisme de Lippich et monochromateur

(1) Nous n'avons pu entreprendre ces recherches que grâce à la bienveillance de M. M. Bridel, qui nous a laissé puiser dans sa riche collection de glucosides.

Bruhat; les lectures ont été faites à la lumière verte de la lampe à mercure ($\lambda = 5461$); le pouvoir rotatoire du glucose se trouve ainsi multiplié par 1,18 et l'erreur relative sur les mesures est diminuée d'autant.

De toute évidence, *les glucosides α et β* (1), *hydrolysés par les ferments correspondants, livrent respectivement du glucose à pouvoir rotatoire élevé et du glucose à pouvoir rotatoire faible qui se transforment progressivement en glucose stable.*

T = temps en heures; x = poids de glucose p. 100 cm³ (évalué par réduction); α = déviation; [α] = pouvoir rotatoire du glucose; I. R. = indice de réduction enzymolytique.

La concentration du glucoside, celle du ferment et la température importent peu, puisqu'il ne s'agit pas de mesures de vitesses :

I. Méthylglucoside α : 2gr,3 p. 100 cm³; $l = 3$ dm.; $t = 18°-21°$

T	x	α	[α] (pour $\lambda = 5461$)	I. R.
0	0gr	12°75		
3,5	0,150	12,23	76	432
8	0,325	11,60	72	414
40	0,810	9,47	63	339

II. Éthylglucoside α : 2gr,5 p. 100 cm³; $l = 3$ dm.; $t = 17°-21°$

T	x	α	[α] (pour $\lambda = 5461$)	I. R.
0	0gr	13°32		
3,5	0,188	12,62	81	402
9	0,440	11,56	71	357
26	0,775	10,08	66	338

Des expériences de tout point semblables prouvent que, dans le cas des glucosides β, le pouvoir rotatoire du glucose mis en liberté ne cesse de croître à mesure que se poursuit l'hydrolyse.

Il nous tardait d'opérer sur les glucosides naturels. La salicine se prête particulièrement bien à ces recherches en raison de la rapidité de son dédoublement par l'émulsine. Comme les glucosides de synthèse de la série β, *la salicine renferme du glucose à pouvoir rotatoire faible qui, aussitôt détaché, évolue vers la forme stable.*

(1) Nous avons eu recours à l'obligeance de MM. Hérissey et Bridel, pour nous procurer une partie des produits nécessaires; qu'ils nous permettent de leur exprimer ici notre reconnaissance.

III. Salicine : 1gr,5 p. 100 cm³; $l = 5$ dm.; $t = 17°-20°$

T	x	α	[α] (pour $\lambda = 5461$)	I. R.
0	0gr	—5°65		
4	0,115	—4,74	31	315
17	0,270	—3,50	38	295
29	0,466	—1,70	49	270

Dans chacune de ces expériences, l'indice de réduction enzymolytique, poids de sucre réducteur dans 100 cm³ correspondant à une diminution de rotation de 1°, au tube à 2 dm., ne cesse de varier au cours de la réaction. Il ne saurait en être autrement ; l'indice ne peut être considéré comme une constante spécifique que si les propriétés optiques des corps qui prennent naissance lors de l'hydrolyse ne se modifient pas ou, tout au moins, si elles varient très rapidement par rapport à la vitesse d'hydrolyse de telle sorte que cette transformation parasite n'introduise aucune perturbation dans les mesures.

Les résultats sont plus saisissants encore lorsqu'on s'arrange de manière que l'hydrolyse soit terminée ou suspendue avant que le glucose détaché ait eu le temps d'évoluer complètement. Une solution de salicine est hydrolysée à 36° par un excès d'émulsine; dès que le pouvoir réducteur n'augmente plus, on coagule le ferment par l'acétate basique de plomb, on filtre rapidement et on porte au polarimètre après s'être assuré que la liqueur filtrée n'est pas alcaline et ne contient pas trace de plomb. La déviation croît encore de façon appréciable bien que le pouvoir réducteur reste le même; les variations de la rotation ne sont donc imputables qu'à la transformation du glucose.

IV. Salicine : 1gr,75 p. 100 cm³; $l = 5$ dm.; $t = 36°$

T	α	[α] (pour $\lambda = 5461$)
0	2°05	37,2
1	2,15	39,1
3	2,30	41,8
5	2,47	44,8
28	2,98	54,1
72	3,38	61,4
96	3,38	61,4

On peut encore, comme l'a fait Armstrong (1), ajouter une goutte d'ammoniaque à la liqueur en voie d'évolution; aussitôt, la valeur algébrique de la déviation s'accroît s'il s'agit de la salicine ou des β-glucosides; on observe, au contraire, un recul pour les α-glucosides et, dans un cas comme dans l'autre, le pouvoir rotatoire limite $+61,9$ (pour $\lambda = 5461$) est atteint rapidement.

Il y a donc là une méthode précise d'investigation; son incomparable avantage réside dans sa simplicité même et surtout dans la certitude des renseignements qu'elle fournit; aucun réactif n'intervient, en effet, capable d'exercer la moindre influence sur la transformation des variétés instables de glucose; elle exige, malheureusement, que les liqueurs soient parfaitement limpides et les vitesses d'hydrolyse suffisamment grandes.

Nous n'avons pu obtenir, jusqu'alors, aucun résultat avec l'*arbutine;* l'émulsine ne l'hydrolyse qu'avec lenteur et les solutions brunissent au contact de l'ammoniaque dès qu'elles renferment un peu d'hydroquinone.

L'*amygdaline*, au contraire, est rapidement décomposée, plus vite même que la salicine, de telle sorte qu'on se trouve rapidement en présence d'une quantité appréciable de glucose. Or, tandis qu'avec la salicine, on observe encore une augmentation progressive de la déviation quand le pouvoir réducteur ne change plus et un accroissement très sensible de la rotation si l'on ajoute à la liqueur une goutte de soude ou d'ammoniaque, rien de semblable ne se produit avec l'amygdaline; la déviation polarimétrique cesse de croître en même temps que le pouvoir réducteur et l'addition d'alcali ne provoque qu'un faible déplacement du plan de polariation vers la droite.

L'interprétation de ces faits nous échappe pour l'instant. S'agit-il d'une action particulière des produits de l'hydrolyse sur le glucose libéré; ou, plus simplement, les deux molécules de glucose que renferme l'amygdaline sont-elles de nature différente, l'une appartenant à la variété β, l'autre à la variété α? Cette seconde hypothèse n'est peut-être pas invraisemblable si l'on tient compte de la complexité du phénomène d'hydrolyse qui s'effectue en deux temps et qui exige l'intervention de deux ferments distincts.

L'expérimentation offre beaucoup plus de difficultés dans le cas des disaccharides, toutes les fois du moins que l'hexose associé au glucose ne prend pas, aussitôt détaché, un pouvoir rotatoire invariable.

Faute d'avoir pu préparer jusqu'alors des ferments suffisamment actifs, nous ne pouvons rien dire encore du *maltose* que Pictet croit formé de glucose α et glucose β, ni du *lactose* dans lequel, antérieurement aux recherches de Pictet, on soupçonnait généralement la présence de glucose β.

Pour ce qui est du *sucre de canne*, toutes nos observations conduisent à rapporter à la variété α le glucose qu'il renferme.

D'une part, en effet, les poids de réducteur évalués au cours de l'inversion sont bien différents suivant qu'on effectue les dosages

(1) Armstrong, *Journ. of Chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 1305.

par réduction ou par voie optique. Le polarimètre accuse, au début de la réaction, des quantités de sucre inverti manifestement trop faibles et qui, à mesure que l'hydrolyse progresse, se rapprochent des résultats obtenus au moyen de la liqueur cupro-sodique. On ne voit pas d'autre façon d'interpréter ces faits que par l'évolution du glucose α.

De plus, l'addition d'ammoniaque à une solution de sucre en voie d'hydrolyse détermine toujours un recul très appréciable de la déviation, sans qu'il y ait augmentation corrélative du pouvoir réducteur. Armstrong (1), on le sait, avait, dès 1903, observé ce phénomène qui lui parut démontrer la présence de glucose α dans la molécule du saccharose. Ses affirmations déterminèrent Tanret à entreprendre de nouvelles recherches sur la nature du glucose en solution.

Enfin, des mesures précises nous ont permis de saisir les variations de rotation, $\Delta\alpha$, qu'occasionne, d'une lecture à l'autre, l'évolution du glucose libéré, dans le cas particulier — le seul où de telles observations soient possibles — où le saccharose étant en excès par rapport à la sucrase, l'hydrolyse comporte une période de vitesse constante.

Ces variations dont la somme n'est pas négligeable restent faibles entre deux lectures successives ; elles nous avaient nécessairement échappé lorsque nous ne disposions que d'un appareil Laurent éclairé par la lumière jaune du sodium.

Les perturbations qu'elles entraînent, à présent qu'on est averti, n'interdisent pas l'usage du polarimètre dans l'étude des phénomènes d'hydrolyse.

Peut-être pensera-t-on, avec nous, qu'à côté des moyens purement chimiques, il y a place, dans les recherches sur la constitution des sucres et des glucosides, pour ces méthodes physiques ; leur avantage incontestable est de ne faire intervenir aucun réactif brutal ; elles ont l'inconvénient d'être longues et minutieuses et de ne pas convenir à tous les cas.

N° 110. — Action de l'ammoniac liquide et de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés de l'éthane. Préparation de la monoéthylamine pure; par M. PICON.

(31.5.1924.)

Le procédé de préparation basé sur la réaction d'Hoffmann et fournissant le meilleur rendement pour la monoéthylamine a été indiqué par Werner, en 1918 (2). Il conduit à 31,5 0/0 de produit contenant de très petites quantités d'ammoniac.

Dans le but de simplifier la préparation de cette monoéthylamine pure ou d'améliorer le rendement, nous avons étudié l'action de l'ammoniac liquide puis de l'amidure de sodium sur les dérivés

(1) Armstrong, *Journ. of chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 1305.
(2) Werner, *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. **113**, p. 899.

halogénés de l'éthane, en cherchant les conditions de formation de l'amine primaire à l'exclusion des amines secondaire et tertiaire.

Des essais préliminaires nous avaient montré qu'on ne pouvait arriver à ce résultat en employant soit les solutions alcooliques ammoniacales chaudes avec addition lente du dérivé halogéné, soit les solutions chloroformiques. Ces dernières fournissent au contraire très rapidement le sel de tétréthylammonium.

Nous avons alors envisagé l'emploi de l'ammoniac liquide. Ce réactif conduit au même résultat, qu'on emploie l'iodure ou le bromure d'éthyle. La réaction, lente à — 40°, est assez rapide à l'autoclave à la température ordinaire. Elle est complète en 24 h. Le rendement, après 4 heures, est de 28 0/0 en amine primaire. Celle-ci est mélangée à un poids à peu près égal de base secondaire et à une très petite quantité d'amine tertiaire.

L'ammoniac liquide fournit donc avec ces deux dérivés halogénés une réaction tout à fait comparable à celle d'Hoffmann. Par contre, nous avons observé que le chlorure d'éthyle ne réagissait pas avec l'ammoniac liquide, même à l'autoclave à la température ordinaire. En 1 heure, l'action est nulle; en 24 heures, le dérivé halogéné n'est transformé qu'en très petite quantité.

Ces résultats ne conduisant pas à l'obtention d'une amine primaire pure, nous ont amené à reprendre l'étude de l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés de l'éthane, déjà indiquée par M. Lebeau (1) pour l'iodure d'éthyle.

Titherley (2), en 1901, a montré que l'amidure de sodium réagit sur l'éthylsulfate de potassium vers 180-200° pour fournir de l'éthylamine. Nous avons constaté qu'à cette température, la réaction est très brutale, qu'il y a carbonisation partielle et que le rendement est très faible. En présence de pétrole, la réaction s'opère à 180°, mais le rendement ne dépasse pas 10 0/0, car il se forme simultanément beaucoup d'éthylène et d'ammoniac. D'autre part, on n'a pas d'avantage à substituer des dérivés halogénés de l'éthane à l'éthylsulfate de potassium, car la réaction ne se produit pas au-dessous de 100°.

En présence d'ammoniac liquide, l'amidure de sodium a une action lente à — 40° sur les dérivés halogénés, mais dès qu'on arrive à la température ordinaire, la réaction se produit. Elle est cependant compliquée dans le cas du bromure et de l'iodure d'éthyle par l'action secondaire que nous avons signalée plus haut, de l'ammoniac liquide sur les dérivés halogénés et qui donne naissance à des amines secondaires et tertiaires. Il se forme aussi simultanément une petite quantité d'éthylène.

Comme nous avons observé que le chlorure d'éthyle ne fournissait pas la première de ces réactions secondaires, nous avons essayé également ce dérivé halogéné. Avec du chlorure d'éthyle, de l'amidure de sodium et un excès d'ammoniac liquide, on obtient en effet de la monoéthylamine, mais aussi beaucoup d'éthylène.

En réalité la réaction ne s'effectue que vers 0° dans un autoclave,

(1) LEBEAU, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1264.

(2) TITHERLEY, *Journ. chem. Soc.*, 1901, t. **79**, p. 391.

et il se produit un dégagement de chaleur considérable; la température monte vers 50° et la pression atteint près de 20 atmosphères, par suite de la formation d'une quantité notable d'éthylène. On isole très facilement l'amine primaire du grand excès d'ammoniac en faisant dégager les gaz dans de l'acide chlorhydrique dilué. On étend la solution à un volume connu et sur un prélèvement en volume très faible, l'on dose le chlorhydrate d'amine par la méthode de M. François (1). Par cristallisation, puis essorage, on élimine le chlorhydrate d'ammoniaque. Ou pousse la cristallisation jusqu'à ce que les eaux-mères, évaporées à leur tour, donnent un résidu ayant comme poids celui du chlorhydrate d'amine contenu et 5 0/0 en plus. On ajoute alors au résidu une quantité de lessive de soude égale à 6 0/0 de la quantité théorique, puis on porte à l'ébullition. Le résidu ne contient généralement plus d'ammoniac; on le constate au moyen du réactif de M. François; dans le cas contraire, on ajoute à nouveau la même quantité de lessive de soude et l'on fait bouillir. On vérifie que le résidu est exempt d'ammoniac et il ne reste qu'à déplacer complètement l'amine pure par un excès d'alcali. Le rendement est de 30 0/0.

En résumé, l'ammoniac liquide ne réagit pas, même à la température ordinaire, avec le chlorure d'éthyle tout au moins pendant quelques heures. Les bromure et iodure d'éthyle fournissent une réaction tout à fait comparable à celle d'Hoffmann avec formation presque exclusive d'amine primaire et secondaire.

L'amidure de sodium employé à chaud avec l'éthylsulfate de potassium donne de la monoéthylamine avec un très mauvais rendement, par suite de la formation d'une grande quantité d'éthylène. En présence d'ammoniac liquide à la température ordinaire, l'amidure conduit à un mélange d'amine si l'on emploie les bromure et iodure d'éthyle. Par contre, le chlorure d'éthyle fournit la monoéthylamine pure, mais il se forme simultanément une quantité très importante d'éthylène qui limite le rendement à 30 0/0. Nous indiquons un procédé rigoureux et facile permettant de séparer l'éthylamine de l'ammoniac, puis d'éliminer toutes traces de ce dernier.

N° 111. — Étude sur le mononitro-parapseudobutyltoluène; par MM. BATTEGAY et P. HAEFFELY.

(18.4.1924.)

Le parabutyltoluène est l'hydrocarbure qui est engendré par le toluène et le chlorure de butyle tertiaire dans la réaction de Friedel et Crafts, lorsque l'on emploie comme agent de condensation le chlorure ferrique à la place du chlorure d'aluminium. Son isomère, le métabutyltoluène, obtenu en présence de chlorure d'aluminium, constitue le produit de départ dans la préparation industrielle du premier musc artificiel, en fournissant par trinitration, le trinitrométabutyltoluène de Baur (2).

(1) François, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 568.
(2) Baur, *D. ch. G.*, 1891, t. **24**, p. 2832.

Alors que cette application a valu à l'isomère méta de nombreuses et minutieuses recherches, le parabutyltoluène n'a été étudié jusqu'à présent que par Bialobrzeski (1), qui désirait obtenir le musc de Baur en remplaçant dans la synthèse de l'hydrocarbure, le chlorure d'aluminium par le chlorure ferrique. Soumettant l'hydrocarbure obtenu à la trinitration, il ne put réaliser qu'un dérivé dinitré et reconnut ainsi la nature différente de son hydrocarbure. Toute action ultérieure du mélange nitrant ne provoqua qu'une destruction de la matière. L'auteur ne put en outre préparer le dérivé mononitré.

Ces résultats déjà relevés par Emilio Noelting (2) ont également retenu notre attention et nous nous sommes préoccupés tout d'abord d'examiner la possibilité de préparer le mononitroparabutyltoluène.

a) *Mononitroparapseudobutyltoluène.*

Considérant, d'une part, l'existence du mononitroparaxylène (3), et, d'autre part, l'existence de deux mononitroparacymènes (4), préparés par nitration directe, il nous parut très vraisemblable que l'on put obtenir également par cette voie, le dérivé mononitré du parabutyltoluène.

Dans une note préliminaire (5) nous avons d'ailleurs déjà pris date de la solution de ce problème.

A la suite des premiers résultats négatifs, une série de nitrations systématiques a permis de déterminer les conditions qui donnent le dérivé mononitré du parabutyltoluène avec d'assez bons rendements.

Le mélange sulfonitrique, le plus approprié qui est d'ailleurs à employer en assez fort excès, est composé de :

25 0/0 d'acide azotique à 100 0/0
57 0/0 d'acide sulfurique à 100 0/0
18 0/0 d'eau

En opérant sur 50 gr. de parabutyltoluène et en utilisant 127 gr. du mélange nitrant, soit un excès de 50 0/0, nous avons obtenu les rendements suivants :

Hydrocarbure inattaqué et régénéré.......	6 gr
Fraction à P.E. inférieure à 138°...........	10
Mononitro à P.E. 138°-139°................	35
Fraction à P.E. supérieure à 139°..........	3

le fractionnement ayant été fait sous une pression de 13 mm.

(1) Bialobrzeski, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 1773.
(2) Noelting, « Le Musc artificiel », *Chimie et Industrie*, décembre 1921, p. 725.
(3) Jannasch, *Ann. Chem.*, t. 176, p. 55.
(4) Landolph, *D. ch. G.*, t. 7, p. 937.
(5) Procès verbal du Comité de Chimie de la Société Industrielle de Mulhouse du 10 octobre 1923, *Bulletin*, t. 89, p. 108.

Le dérivé mononitré se présente à l'état d'huile jaune entraînable par la vapeur d'eau. Son odeur très faible est légèrement musquée.

Il est évident que dans ce produit le groupe nitro peut occuper deux positions différentes, soit en ortho du groupe méthyle, soit en ortho du groupe butyle tertiaire :

CH^3, NO^2, $C(CH^3)^3$ — CH^3, NO^2, $C(CH^3)^3$

Rappelons que dans le cas du paracymène, on obtient simultanément les deux isomères, en quantité prépondérante l'isomère α huileux ayant le groupe nitro au voisinage directe du groupe méthyle, en quantité accessoire l'isomère β solide.

La démonstration de la constitution de notre mononitroparabutyltoluène a été réalisée de la manière suivante.

Nous avons oxydé le composé nitré, au moyen du permanganate en milieu de pyridine diluée, en acide nitrobutylbenzoïque, celui-ci réduit en milieu ammoniacal par le sulfate ferreux, donne l'acide aminobutylbenzoïque. Cet acide aminé traité par la formaldéhyde et le cyanure de potassium, puis hydrolysé par la soude est transformé en glycine carboxylée correspondante (1) :

CH^3, NO^2, C^4H^9 — COOH, NO^2, C^4H^9 — COOH, NH^2, C^4H^9 $\xrightarrow{CH^2O}$ COOH, $N=CH^2$, C^4H^9 $\xrightarrow{KCN}$

Acide Anhydroformaldéhyde amido butylbenzoïque.

COOH, $N(H)-CH^2-CN$, C^4H^9 $\xrightarrow{NaOH}$ COOH, $NH-CH^2-COOH$, C^4H^9

Acide ω-cyanméthylamino-butylbenzoïque.

Acide butylphénylglycine-carboxylique.

Le sel sodique de cette glycine carboxylée soumis enfin à la fusion alcaline à 270°, donne naissance à un indigo qui ne peut être que le 6.6'-dibutylindigo :

C^4H^9, CO, NH, C=C, CO, NH, C^4H^9

(1) Procédé F. Bender (M. L. B., D. R. P. 135332).

Cet indigo, purifié par cristallisation dans l'acide acétique glacial, se sépare sous forme de fines aiguilles violettes et fournit avec l'hydrosulfite et l'alcali une cuve jaune teignant le coton en un bleu verdâtre nettement différent de l'indigo non substitué. La solution de cet indigo dans l'acide sulfurique concentré est rouge, dans le benzène bleu foncé, dans l'aniline vert bleu et dans l'acide acétique glacial bleu vert.

La formation de cet indigo et son identification par l'analyse, prouve indubitablement que l'avant dernier échelon, la glycine, était orthocarboxylée et que le produit de départ, le mononitroparabutyltoluène possédait son groupe nitro en ortho du groupe méthyle.

b) *Parapseudobutylorthotoluidine.*

Afin de caractériser davantage ce dérivé mononitré, nous l'avons transformé en amine correspondante et obtenu ainsi la parabutylorthotoluidine. Elle constitue une huile incolore brunissant facilement à l'air, entraînable par la vapeur d'eau. Elle bout à 128-129°, sous une pression de 13 mm. Son chlorhydrate cristallise en paillettes blanches, le dérivé acétylé fond à 112°, le dérivé benzoylé à 143° et le dérivé toluènesulfo à 158°.

c) *Parapseudobutylcrésol.*

L'amine précitée peut être aisément transformée en phénol correspondant. Il suffit pour cela de la diazoter dans les conditions habituelles, en opérant sur le sulfate en présence d'un excès d'acide sulfurique, avec la quantité exacte de nitrite de soude. En chauffant ensuite à l'ébullition, il se sépare, le butylcrésol sous forme d'une huile très visqueuse ayant une odeur phénolique.

d) *Parapseudobutyltoluquinone.*

Lorsqu'on essaie de transformer ce crésol en dérivé nitrosé par une seconde molécule de nitrate de soude en présence d'acide, il ne donne que des quantités insignifiantes de produit renfermant de l'azote et fondant à 172°. On obtient par contre un autre composé magnifiquement cristallisé en paillettes jaune d'or fondant à 95°, volatiles avec les vapeurs d'eau et dont l'odeur rappelle celle de la benzoquinone. Toutes les réactions de ce composé, ainsi que l'analyse, montrent qu'il s'agit bien de la parabutyltoluquinone, et il est curieux de constater que malgré la présence du groupe butyle tertiaire, l'odeur du produit soit sensiblement moins forte que celle de la benzoquinone. Vu le puissant pouvoir d'oxydation de cette quinone, il est facile de séparer l'hydroquinone correspondante, produit blanc bien cristallisé.

e) *Dinitroparapseudobutyltoluène.*

La constitution du mononitroparabutyltoluène, permet également de déterminer la constitution du dérivé dinitro déjà isolé par Bialobrzeski.

Partant du dérivé mononitré bien caractérisé, que l'on nitre avec un mélange sulfonitrique plus concentré, on obtient très facilement et avec d'excellents rendements, le produit dinitré en question. Le point de fusion et l'analyse l'ont identifié avec le dinitro de Bialobrzeski.

Un des groupes nitro dans ce dérivé dinitré étant en ortho du groupe méthyle, il faut envisager pour le dinitro les trois isomères théoriquement possibles :

(I) CH^3 ; $-NO^2$; $-NO^2$; C^4H^9

(II) CH^3 ; $-NO^2$; NO^2- ; C^4H^9

(III) CH^3 ; NO^2- ; $-NO^2$; C^4H^9

Comme la réduction donne naissance à une diamine qui possède les caractéristiques des métadiamines, nous concluons pour le dérivé dinitré à la formule III. Le chlorhydrate de cette diamine donne, en effet, une coloration brune lorsqu'on le traite avec du nitrite de soude. Le dirhodanate noircit une solution chaude de plumbite (1).

L'amine traitée par le diazo de l'aniline fournit un colorant rouge brun du type chrysoidine. D'autre part, n'ayant pu obtenir par oxydation de la diamine, la quinonine précitée et n'ayant pas constaté de réaction avec la phénanthrènequinone, le produit de Bialobrzeski ne peut être ni un dérivé para ni un dérivé ortho.

Actuellement nous poursuivons l'étude de l'action ultérieure des agents nitrants sur le dinitro dont nous venons d'établir la constitution. Nous pensons pouvoir saisir un terme de nitration supérieur tel qu'il existe dans la série du paraxylène et du paracymène (2).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Mononitroparabutyltoluène.

On laisse couler goutte à goutte 100 gr. de parabutyltoluène, du P. Eb. = 189-190°, dans un mélange de 96 gr. d'acide azotique de 65 0/0 et 157 gr. d'acide sulfurique à 92 0/0, en maintenant la température entre 5° et 10° (3). On verse le produit de nitration dans l'eau glacée, il se sépare une huile jaune qu'on lave avec une solution de carbonate de soude. Cette huile est ensuite décantée, séchée sur du

(1) Lellmann, *Ann. Chem.*, 1885, t. **228**, p. 248.

(2) Il est vrai que dans la série du paramyltoluène, Gillet n'a pas pu obtenir de dérivé trinitré (Noelting, « Le Muse artificiel », *Chimie et Industrie*, décembre 1921, p. 723).

(3) Il importe, ce qui est assez surprenant, de laisser couler l'hydrocarbure dans le mélange nitrant et non de faire l'inverse, l'expérience nous ayant montré que les rendements en étaient fortement diminués.

sulfate de soude anhydre et soumise au fractionnement sous une pression de 13 mm. L'hydrocarbure inattaqué distille à 75° et le mononitro absolument pur entre 138° et 139°. Les rendements en mononitro pur sont d'environ 50 0/0.

Analyses. — Subst. pesée, $0^{gr},1716$; vol. d'azote, $10^{cc},8$; T = 22°; P = 749 mm.; soit N 0/0, 7.16. — Calculé pour $C^{11}H^{15}O^{2}N$, N 0/0, 7.25. — Subst. pesée, $0^{gr},1948$; poids de CO^{2}, $0^{gr},4888$; poids de $H^{2}O$, $0^{gr},1430$; soit C 0/0, 68.43; H 0/0, 8.15. — Calculé pour $C^{11}H^{15}O^{2}N$, C 0/0, 68.37; H 0/0, 7.77.

Acide orthonitrobutylbenzoïque.

On fait bouillir à reflux un mélange de 125 cc. de pyridine, 125 cc. d'eau et 25 gr. de mononitroparabutyltoluène, auquel on ajoute peu à peu par portions de 50 gr., 300 gr. de permanganate de potasse. La réaction dure quelques jours, après quoi on détruit l'excès de permanganate par addition d'un peu d'alcool. On ajoute alors un peu de soude caustique pour maintenir en solution l'acide formé et filtre le précipité de peroxyde de manganèse formé. La pyridine et l'excès d'hydrocarbure nitré sont enlevés par la vapeur d'eau, et dans la solution alcaline restante, on précipite l'acide nitré par l'acide chlorhydrique. L'acide orthonitro-butylbenzoïque cristallise de l'eau bouillante en longues aiguilles incolores fondant à 145°. Les rendements sont de 60 0/0.

Analyse. — Subst. pesée, $0^{gr},4396$; vol. d'azote, $21^{cc},4$; T = 20°; P = 741 mm.; soit N 0/0, 6.30. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^{4}N$, N 0/0, 6.28.

Réduction de l'acide orthonitro- en acide orthoamino-butylbenzoïque.

10 gr. d'acide orthonitrobutylbenzoïque en solution dans l'ammoniaque dilué, sont traités au bouillon par une solution concentrée de 100 gr. de sulfate ferreux cristallisé; puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline au tournesol. On chauffe encore pendant 1 heure au bain-marie, le précipité d'hydroxyde ferrique devient brun noir, on le filtre, lave bien avec de l'ammoniaque dilué pour extraire tout l'acide aminé retenu par le précipité. On neutralise alors avec précaution la solution filtrée, on en précipite l'acide orthoaminobutylbenzoïque qui, recristallisé de l'alcool dilué, fond à 174°.

Analyse. — Subst. pesée, $0^{gr},3926$; vol. d'azote, $24^{cc},8$; T = 20°; P = 747 mm.; soit N 0/0, 7.24. — Calculé pour $C^{11}H^{15}O^{2}N$, N 0/0, 7.25.

Acide butylphénylglycine-orthocarboxylique.

8 gr. d'acide orthoaminobutylbenzoïque sont suspendus dans 25 cc. de benzène, et traités par $3^{gr},5$ de cyanure de potassium finement pulvérisé et $3^{gr},6$ de formaldéhyde à 40 0/0. La réaction exothermique donne une masse brune sirupeuse dont on décante le benzène. La masse sirupeuse est alors chauffée doucement avec

10 cc. de soude caustique à 40 0/0, il se produit un fort dégagement d'ammoniac dont la fin indique l'accomplissement de la réaction. Il suffit alors d'ajouter au liquide limpide, 8 cc. d'acide acétique glacial pour précipiter l'acide butylphénylglycine-orthocarboxylique qui, cristallisé de l'alcool à 96 0/0, fond à 246°.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,4122 ; vol. d'azote, 20cc,2 ; T = 22° ; P = 748 mm.; soit N 0/0, 5.58. — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^{4}N^{1}$, N 0/0, 7.57.

6.6'-Dibutylindigo.

L'acide butylphénylglycineorthocarboxylique est transformé en sel sodique, lequel bien sec et finement pulvérisé est jeté dans un mélange à parties égales de potasse caustique et de soude caustique fondues à 270°. On maintient à cette température pendant 10 minutes et laisse refroidir. La masse jaune obtenue est extraite à l'eau. Dans cette solution on produit l'oxydation en indigo par un courant d'air. Le produit est recristallisé de l'acide acétique glacial.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,1356 ; vol. d'azote, 8cc,9 ; T = 23° ; P = 740 mm.; soit N 0/0, 7.37. — Calculé pour $C^{24}H^{26}O^{2}N^{2}$, N 0/0, 7.48.

Parabutylorthotoluidine.

Dans un mélange de 30 gr. de mononitroparabutyltoluène et de 250 cc. d'acide chlorhydrique concentré bien agité, on ajoute 60 gr. de poudre de zinc par petites portions en laissant la masse s'échauffer. La réaction terminée, on rend le liquide alcalin et entraîne l'amine à la vapeur d'eau. L'huile est décantée et soumise au fractionnement sous une pression de 13 mm. A 128-129°, il distille une huile presque incolore qui brunit rapidement à l'air. Elle forme un chlorhydrate difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Les dérivés acétylés, benzoylés et toluènesulfo ont été soumis à l'analyse.

Analyses. — Dérivé acétylé, F = 112°. : Subst. pesée, 0gr,4137 ; vol. d'azote, 25cc,2 ; T = 22° ; P = 735 mm.; soit N 0/0, 6.82. — Calculé pour $C^{13}H^{19}ON$, N 0/0, 6.83.

Dérivé benzoylé, F. 143° : subst. pesée, 0gr,5526 ; vol. d'azote, 24cc,9 ; T = 22° ; P = 737 mm.; soit N 0/0, 5.28. — Calculé pour $C^{18}H^{21}ON$, N 0/0, 5.24.

Dérivé toluènesulfo, F. 158° : subst. pesée, 0gr,5562 ; vol. d'azote, 21cc,8 ; T = 22° ; P = 741 mm.; soit N 0/0, 4.42. — Calculé pour $C^{18}H^{23}O^{2}N^{1}$, N 0/0, 4.41.

Parabutylorthocrésol.

Le chlorhydrate de la parabutyltoluidine est diazoté de la manière habituelle, puis la solution du diazo est chauffée à l'ébullition. Il se sépare une huile brune qui est entraînée à la vapeur d'eau. L'huile alors presque incolore est décantée et séchée.

Analyse. — Subst. pesée, 0gr,2108 ; poids de CO^{2}, 0gr,6220 ; poids de

H^2O, $0^{gr},1829$; soit C 0/0, 80.47; H 0/0, 9.69. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O$. C 0/0, 80.49; H 0/0, 9.76.

Parabutylparatoluquinone.

Dans une solution contenant une quantité connue de soude caustique et de parabutylorthocrésol, on ajoute la quantité calculée de nitrite de soude. Puis on introduit goutte à goutte sons le niveau du liquide, en remuant bien et à froid, la quantité d'acide minéral nécessaire pour neutraliser la soude et mettre en liberté l'acide azoteux. En chauffant alors à l'ébullition, il se sépare la quiuone sous forme d'une masse brune qui cristallise de l'alcool en paillettes jaune d'or fondant à 95°.

Analyse. — Subst. pesée, $0^{gr},1636$; poids de CO^2, $0^{gr},4417$; poids de H^2O, $0^{gr},1164$; soit C 0/0, 73.20; H 0/0, 7.86. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^2$, C 0/0, 74.16; H 0/0, 7.87.

Méta-dinitro-parabutyltoluène.

On laisse couler 10 gr. de parabutyltoluène dans un mélange de 20 gr. d'acide nitrique fumant et de 40 gr. d'oléum à 20 0/0, maintenu à 30°. Chaque goutte d'hydrocarbure tombant dans le mélange nitrant, donne une coloration brun rouge qui disparaît de suite après. A la fin de la réaction, la masse de nitration est jaune, on la verse dans l'eau glacée, le dinitro se prend en masse, on le filtre et le cristallise de l'alcool en paillettes jaune verdâtre fondant à 94-95°, les rendements sont d'environ 90 0/0 de produit pur cristallisé.

Analyse. — Subst. pesée, $0^{gr},2069$; vol. d'azote, $20^{cc},8$; T = 17°; P = 754 mm.; soit N 0/0, 11.79. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^4N^2$, N 0/0, 11.78.

Parabutyl-toluènediamine.

Le mélange de 5 gr. de dinitroparabutyltoluène, 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 100 cc. d'alcool à 96 0/0 est traité à l'ébullition par 15 gr. de poudre de zinc que l'on ajoute par petites portions. La réaction terminée, on flitre, à chaud, les impuretés du zinc et laisse refroidir le filtrat. Celui-ci est additionné d'un excès de soude caustique concentrée afin de mettre en liberté la diamine, qui est extraite à l'éther.

Dans la solution éthérée on précipite le chlorhydrate par un courant de gaz chlorhydrique. Le produit est filtré et redissout dans un peu d'acide chlorhydrique dilué. Il suffit alors d'augmenter la concentration en acide chlorhydrique de cette solution pour que le chlorhydrate de la parabutyl-toluènediamine cristallise à l'état de longues aiguilles incolores.

Analyse. — Subst. pesée, $0^{gr},2632$; vol. d'azote, $25^{cc},9$; T = 20°; P = 732 mm.; soit N 0/0, 11.04. — Calculé pour $C^{11}H^{20}N^2Cl^2$, N 0/0, 11.16

N° 112. — Contribution à la connaissance des muscs artificiels; par MM. M. BATTEGAY et M. KAPPELER

(18.4.1924.)

Les muscs artificiels dont les plus importants sont le trinitrobutylxylène (musc B), le trinitrobutylmétacrésolméthyléther (ambrette) et la dinitrobutylxylylméthylcétone (musc C), existent en assez grand nombre, et sont tous caractérisés par la présence de 2 ou 3 groupements NO^2 dans la molécule du butyltoluène, du butyl-*m*-xylène et de quelques dérivés de ces deux hydrocarbures (1). De nombreux travaux exécutés dans le but d'éclairer le rôle des groupes NO^2 ont démontré qu'il est possible de remplacer dans le trinitrobutyltoluène ou dans le trinitrobutylxylène un des 3 groupes NO^2 par certains autres radicaux tels que CHO, OCH^3, $CO.CH^3$, CN, N^3, les halogènes, sans que la nature de l'odeur soit considérablement altérée ou atténuée.

On a tenté par analogie avec les groupements chromophores dans les molécules colorées, d'appeler ces groupements spéciaux de la molécule douée d'odeur, « aromatophores » (1) (2), « osmophores » (1) (2) (3), etc. Ces désignations n'ont cependant qu'une valeur très relative et nullement comparable à celles des groupements qui caractérisent la coloration. Il suffit de supprimer dans les substances mentionnées qui constituent des muscs artificiels, le groupe butyle tertiaire pour faire disparaître leur odeur, alors que la suppression de ce radical ne modifie pas la nature chimique essentielle de la molécule. Le remplacement de ce groupe butyle par des radicaux méthyle, isopropyle ou hexyle produit un effet similaire puisque les substances correspondantes sont, soit dépourvues de toute odeur, soit douées d'une odeur incomparable à celle du musc. Il n'est donc pas douteux que l'odeur des muscs artificiels ne dépend pas seulement des groupes osmophores précités, mais qu'elle est aussi corrélative de la présence du groupe butyle tertiaire.

D'autre part ce groupe butyle, dont la nature osmophorique est incontestable, n'exerce son influence que lorsqu'il se trouve à certains emplacements de la molécule d'un homologue du benzène et en présence de 2 ou 3 groupes NO^2, dont l'un, comme dit, peut être remplacé par un autre groupe « osmophore ». Les groupes NO^2 eux-mêmes ne peuvent d'ailleurs également pas occuper des positions quelconques dans la molécule (4).

L'importance primordiale du groupe butyle, dans les muscs artificiels, nous a incités à examiner, tout d'abord, si d'autres radicaux éventuellement facilement à introduire, ne pouvaient lui être substitués ou, si dans cet ordre d'idée, il s'agissait d'une

(1) E. Nœlting, Le musc artificiel, *Chimie et Industrie*, 1921, t. 6, p. 719. — R. Delange, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 33, p. 589.
(2) G. Cohn, *Die Riechstoffe*, 1904, Braunschweig.
(3) Rupe et Majewski, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3401.
(4) R. Delange, *loc. cit.*

propriété spécifique, soit du groupe pseudobutyle tel quel, soit seulement de son atome de carbone tertiaire.

L'influence d'un carbone tertiaire, sur la propriété odorante, semble très vraisemblable, si l'on rappelle l'odeur camphrée particulière de toute une série d'alcools tertiaires tels que :

$$(CH^3)^3 \equiv C.OH \qquad (C^2H^5)^3 \equiv C.OH \qquad \begin{matrix} C^2H^5 \searrow \\ (CH^3)^2 \nearrow \end{matrix} C.OH \qquad \begin{matrix} CCl^3 \searrow \\ (CH^3)^2 \nearrow \end{matrix} C.OH$$

On pourrait en déduire que cette même influence du carbone tertiaire intervient également lors de l'introduction de radicaux tertiaires dans les toluène et *m*-xylène di- et trinitrés. Cette hypothèse peut être appuyée, entre autre, par l'exemple du trinitrotertiaire amyl-toluène, préparé par Noelting et Baur, et qui sent fortement le musc.

Nous avons fait des essais, dans le premier ordre d'idée, en remplaçant le groupe pseudobutyle par un radical hydroaromatique, le cyclohexyle. Celui-ci a été prélevé sur le cyclohexanol aujourd'hui très facilement accessible. En transformant le cyclohexanol, en bromure de cyclohexyle, $C^6H^{11}Br$, d'après les indications de Kohler et Buruley (1), nous pouvons obtenir dans la réaction de Friedel et Crafts, avec du *m*-xylène en présence de peu de $FeCl^3$, le cyclohexyle-*m*-xylène avec un rendement de 80 0/0 à 90 0/0. L'hydrocarbure est liquide, ne se solidifie pas encore à — 20°, il bout à 142-143° dans le vide de 17 mm. et à 265-266° sous pression ordinaire. Il est miscible à l'éther, au benzène, au CS^2, mais peu soluble dans l'acide acétique glacial. Son odeur, agréable et intense, rappelle celle du géranium (2). La constitution qui répond à celle du *m*-cyclohexyl-*m*-xylène a été établie par la synthèse du même hydrocarbure au moyen du cyclohexanol et du chlorhydrate de la *m*-xylidine voisine.

Son dérivé trinitré cependant est absolument inodore. Il cristallise dans l'alcool en prismes jaunâtres, fondant à 117°.

Afin d'examiner l'influence d'un carbone tertiaire nous avons essayé de remplacer le groupe butyle tertiaire par les radicaux des alcools suivants :

$$\begin{matrix} (CH^3)^2 \searrow \\ CCl^3 \nearrow \end{matrix} C.OH \qquad (C^2H^5)^3 \equiv C.OH \qquad (C^6H^5)^3 \equiv C.OH$$

(1) *Americ. chem. J.*, 1910, t. **43**, p. 413.

(2) La formation de cet hydrocarbure liquide est accompagnée de celle d'un hydrocarbure solide F. à 104° et dont l'analyse répond à $C^{20}H^{30}$, c'est-à-dire à un dicyclohexylmétaxylène. Les deux hydrocarbures prennent également naissance en opérant en présence d'une faible quantité de chlorure d'aluminium à la place du chlorure ferrique. Ce dernier fournit cependant de meilleurs rendements. L'hydrocarbure solide peut également être préparé en partant du monocyclohexylmétaxylène liquide en exécutant la réaction de Friedel et Crafts en milieu de sulfure de carbone avec 1 mol. de $C^6H^{11}Br$ et 1 mol. de $FeCl^3$ ou $AlCl^3$.

Nous n'avons pas réussi à introduire le radical de l'acétone-chloroforme dans le métaxylène.

L'obtention du triéthyle-*m*-xylène $[(C^2H^5)^3C.C^6H^3):(CH^3)^2]$ ne fait, par contre, pas de difficultés. Le chlorure $(C^2H^5)^3 \equiv C.Cl$ réagit facilement sur le *m*-xylène en présence de $AlCl^3$. L'hydrocarbure ainsi obtenu est liquide et bout à 257-258°. Son odeur est aromatique.

En nitrant cet hydrocarbure dans un mélange sulfonitrique on n'obtient que du trinitro-*m*-xylène. Le groupe $(C^2H^5)^3 \equiv C$ est donc éliminé, dans une réaction assez énigmatique qui, du reste, est également observée dans la fabrication des muscs industriels.

La nitration dans un mélange d'acide nitrique et d'anhydride acétique donne naissance à un produit qui sent fortement le musc, l'odeur est plutôt désagréable. Le produit n'a pas encore été obtenu à l'état pur parce qu'il cristallise très mal, mais par son odeur, il confirmerait l'influence du C tertiaire sur la propriété odorante.

L'introduction du radical $(C^6H^5)^3 \equiv C$ dans le noyau benzénique n'étant pas possible à l'aide de la réaction de Friedel et Crafts, nous avons eu recours à la réaction d'Hofmann et Martius (1), employée déjà par Ullmann et Muzhüber (2) pour la préparation du tétraphénylméthane. Nous avons condensé le triphénylcarbinol avec le chlorhydrate de la *m*-xylidine voisine, en milieu d'acide acétique glacial. La réaction qui s'exécute à la température de l'ébullition du solvant, dure 1/4 d'heure et est quantitative. Le chlorhydrate de la nouvelle base précipite à l'état de poudre sablonneuse du P. F. 278°. Ce chlorhydrate est insoluble dans tous les solvants habituels. La base libre cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, brillantes, fondant à 177°.

Pour préparer l'hydrocarbure, on diazote le sulfate de la base dans l'acide acétique glacial avec du nitrite d'amyle. Le sulfate du diazo précipite par l'éther à l'état cristallin. On le dessèche dans le vide, et le décompose ensuite au moyen d'alcool absolu, à température ordinaire, en présence de Cu. La décomposition est très vive : il se dégage de l'azote et de l'acétaldéhyde. L'hydrocarbure se forme avec un rendement de 60 0/0 environ. Pour le purifier, on le distille dans une cornue, sous pression ordinaire. Il passe vers 450° sans se décomposer. Recristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme de fines aiguilles incolores et brillantes, fondant à 154°.

La nitration de cet hydrocarbure est assez difficile parce que l'on obtient toujours un mélange de plusieurs dérivés nitrés. Mais le fait important à établir, c'est que ces produits sont inodores, malgré la présence du carbone tertiaire.

Il est intéressant, à cette occasion, de comparer d'une part les p. F. et p. d'éb. du benzène p. F. 6°, p. d'éb. 80° et du tétraphénylméthane p. F. 281°, p. d'éb. 429° et, d'autre part, ceux du *m*-xylène p. F. —80°, p. d'éb. 139° et du triphénylméthyl-métaxylène p. F. 154° et p. d'éb. 450°.

(1) *D. ch. G.*, t. 9, p. 1295.
(2) *D. ch. G.*, t. 35, p. 408.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

m-Cyclohexyl-m-xylène.

Nous préparons cet hydrocarbure au moyen du bromure de cyclohexyle qui est obtenu d'après Kohler et Buruley (1), par l'action du tribromure de phosphore sur le cyclohexanol. En mélangeant 55 gr. (1/3 mol.) de ce bromure de cyclohexyle avec 100 gr. de métaxylène et 4 gr. de chlorure ferrique sublimé, il se produit une réaction très vive que l'on atténue, en refroidissant le mélange par de l'eau glacée. On laisse alors agir pendant 3 heures, en agitant de temps en temps, puis on chauffe encore pendant 1 heure au B.-M. à 50°. Le dégagement d'acide bromhydrique est alors presque terminé. On verse le mélange sur un peu de glace et traite par de l'acide chlorhydrique concentré. On sépare ensuite dans un entonnoir à décantation le liquide aqueux de la solution de xylène qu'on lave encore plusieurs fois alternativement avec de l'acide chlorhydrique et du carbonate de soude. Par ces opérations le produit de réaction primitivement brun rouge, est complètement décoloré. Après séchage par du sulfate de soude anhydre, on le soumet à la distillation fractionnée. On distille d'abord sous pression ordinaire presque tout le métaxylène. Lorsqu'on atteint la température de 160°, on abaisse la pression à 17 mm., et l'on obtient une fraction de 56 gr. qui passe entre 140° et 160°. Le résidu qui reste dans le ballon (5 gr.) se prend en masse, au refroidissement. Il est soluble dans l'éther et peut y être cristallisé pour constituer des paillettes incolores F. à 104°.

En soumettant les 56 gr. précités à une nouvelle distillation dans le vide, la fraction, la plus importante, passe sous 17 mm. entre 142° et 143°. L'hydrocarbure ainsi obtenu renferme encore un peu d'halogène. Pour l'en débarrasser intégralement on le redistille deux fois sous pression ordinaire sur du sodium métallique. Ainsi purifié, l'hydrocarbure constitue un liquide incolore et limpide qui possède, surtout, lorsqu'on le chauffe, une odeur agréable de géranium.

Le produit bout à 265-266° sous 748 mm. de pression et à 142-143° sous 17 mm. de pression. Il ne se solidifie pas encore à — 20°. Il est miscible avec l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, mais peu soluble dans l'acide acétique glacial. Il ne réagit pas avec le brome à froid.

Les rendements de la réaction sont d'environ 90 0/0.

Analyse. — Subst., pesée 0gr,1083; poids de CO^2, 0gr,3536; poids de H^2O, 0gr,1032; soit : C 0/0, 89.07; H 0/0, 10.7. — Calculé pour $C^{14}H^{20}$: C 0/0 89.4; H 0/0, 10.6.

Trinitro-m-cyclohexyl-m-xylène.

La nitration a été faite comme celle du pseudobutylmétaxylène (2).

(1) *Americ. chem. J.*, 1910, t. **43**, p. 413.
(2) ULLMANN, Encyclopédie, chapitre *Riechstoffe*.

Dans un mélange de 15 gr. d'acide nitrique à 94 0/0 et de 30 gr. d'oléum à 15 0/0 refroidit à 0° et bien agité, on laisse goutter 5 gr. de *m*-cyclohexyl-*m*-xylène. L'introduction de l'hydrocarbure terminée, on agite pendant 6 heures à température ordinaire, monte lentement à 70° et maintient cette température pendant 1 heure. On verse alors sur de la glace, le dérivé nitré se sépare sous forme d'une bouillie cristalline qui se prend bientôt en masse. Elle est filtrée, lavée avec une solution diluée de carbonate de soude et recristallisée de l'alcool. Le trinitrocyclohexyl-métaxylène se présente sous forme de paillettes incolores qui ne possèdent aucune odeur. Il fond à 117-118° et est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Analyse. — Subst., pesée 0gr,3205; vol. d'azote, 38cc,2; T = 19°, P = 730 mm.; soit N 0/0, 13.3. — Calculé pour $C^{14}H^{17}N^3O^6$: N 0/0, 13.0. Subst., pesée 0gr,2380 et 0gr,2866; poids de CO^2, 0gr,4549 et 0gr,5432; poids de H^2O, 0gr,1211 et 0gr,1487; soit C 0/0, 51.9 et 52.1; H 0/0, 5.6 et 5,8. — Calculé pour $C^{14}H^{17}N^3O^6$: C 0/0, 52.0 et H 0/0, 5.3.

Constitution. — Le cyclohexanol a été traité par le chlorhydrate de la métaxylidine vicinale en vue de leur condensation, mais dans ces conditions il se forme le tétrahydrobenzène. Par contre, lorsque l'on remplace le cyclohexanol par son éther bromhydrique, $C^6H^{11}Br$, la condensation désirée a lieu.

15gr,7 de chlorhydrate de métaxylidine vicinale et 16 gr. de bromure de cyclohexanol sont chauffés en tube scellé pendant 12 h. de 200 à 250°. Après refroidissement, le contenu du tube se prend en masse cristalline. Comme la purification des bases formées présente des difficultés, il est préférable de désamider toute la masse et de redistiller les hydrocarbures obtenus. La fraction qui passe entre 220° et 270° est alors nitrée comme précédemment et l'on obtient le dérivé nitré qui fond à 117-118°. Le mélange de ce nitro avec le dérivé nitré préparé plus haut n'accuse aucune dépression du point de fusion. La constitution répond, par conséquent, à la formule :

NO^2

CH^3 CH^3

NO^2 NO^2

C^6H^{11}

m-Triéthylméthyl-m-xylène.

Le triéthylcarbinol nécessaire a été préparé à partir de l'éther éthylique de l'acide propionique que l'on fait réagir avec deux molécules de bromure d'éthyl-magnésium. Le rendement de la réaction est presque quantitatif. Le triéthylcarbinol a alors été chauffé à reflux avec de l'acide oxalique anhydre pour former le méthyldiéthyléthylène qui bout à 97-98° (1).

Le mélange de 20 gr. de méthyldiéthyléthylène et de 60 gr. de

(1) SAYZEW jun., *Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. 57, p. 38.

métaxylène est saturé de gaz chlorhydrique bien sec. On ajoute alors $0^{gr},5$ de chlorure d'aluminium et refroidit le ballon avec de l'eau glacée. Lorsque la réaction qui, au début, est très vive, s'est calmée, on abandonne le mélange pendant 3 heures à température ordinaire et finalement on le porte pendant une 1/2 heure à la température du bain-marie. La séparation de l'hydrocarbure est faite comme pour l'hydrocarbure décrit plus haut.

Le triéthylméthylmétaxylène constitue un liquide incolore qui bout à 257-259° sous 745 mm. de pression et possède une odeur aromatique.

Les rendements de la réaction sont de 23 gr.

Analyse. — Subst., pesée $0^{gr},1915$; poids de CO^2, $0^{gr},6177$; poids de H^2O, $0^{gr},2065$; soit C 0/0, 88.0; H 0/0, 12.08. — Calculé pour $C^{15}H^{24}$: C 0/0, 88.2; H 0/0, 11.8.

Nitration. — En employant pour la nitration le mélange sulfonitrique habituel, on obtient uniquement du trinitrométaxylène. Par contre, la nitration de cet hydrocarbure s'exécute sans élimination du groupe heptyle tertiaire, lorsque l'on opère en milieu d'anhydride acétique comme dans la nitration de l'éther méthylique du butylmétacrésol (1).

Dans 10 gr. d'anhydride acétique refroidi à 10°, on laisse goutter simultanément de deux entonnoirs à robinet, d'une part une solution de 5 gr. d'hydrocarbure dans 10 gr. d'anhydride acétique, et d'autre part 20 gr. d'acide azotique à 100 0/0. Le mélange, bien agité, est maintenu pendant 4 heures à température ambiante puis porté peu à peu jusqu'à 80°. Après 10 heures on verse le mélange sur de la glace. Le produit nitré se sépare à l'état d'huile visqueuse dont on n'a pu jusqu'à présent encore séparer un produit cristallisé. Cette huile possède une odeur de musc très accentuée mais désagréable.

Para-triphénylméthyl-vic-métaxylidine.

On obtient le chlorhydrate de cette base :

$$(C^6H^5)^3C-C^6H^2(CH^3)^2-NH^2.HCl$$

en chauffant à reflux 20 gr. de chlorhydrate de métaxylidine voisine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré avec 20 gr. de triphénylcarbinol et 100 gr. d'acide acétique glacial. En se rapprochant du point d'ébullition de l'acide acétique glacial, le tout entre en solution, et après 5 minutes d'ébullition, les produits de la réaction commencent à se séparer. Au bout de 20 minutes, la réaction est terminée, le chlorhydrate s'est intégralement déposé. On le filtre, le lave avec un peu d'alcool et d'éther. Il constitue une poudre sablonneuse rougeâtre, qui fond à 277°. Les rendements

(1) ULLMANN, Encyclopédie, t. 9, p. 616.

sont d'environ 30 gr. Le produit peut être diazoté et copulé par exemple avec le β naphtol.

Le chlorhydrate étant insoluble dans tous les solvants organiques, on ne peut le purifier par cristallisation. Par contre, on peut l'obtenir à l'état de poudre blanche lorsque l'on dissout la base libre dans l'alcool ou le benzène et que l'on y précipite le chlorhydrate par un courant de gaz chlorhydrique. Le produit ainsi purifié fond à 277-278°. Pour obtenir la base :

$$(C^6H^5)^3C-\langle\ \rangle NH^2 \quad (CH^3, CH^3)$$

le traitement du sel, en milieu aqueux, avec de l'alcali, est insuffisant. Le chlorhydrate est apparemment trop peu soluble dans l'eau.

Il faut chauffer pendant plusieurs heures la suspension alcoolique du chlorhydrate avec un petit excès de solution concentrée de carbonate de soude. La base libre étant assez soluble dans l'alcool, l'hydrolyse du chlorhydrate peut se produire dans ces conditions. Après 4 heures, on dilue avec de l'eau et la base précipite quantitativement. Elle cristallise de l'alcool en fines aiguilles incolores et brillantes qui fondent à 177°. Elle est très facilement soluble dans l'acide acétique, le chloroforme, le benzène, un peu moins dans l'alcool et l'éther.

Subst., pesée 0gr,3766; vol. d'azote, 13cc,2; T = 20°; P = 742 mm.; soit N 0/0, 3.99. — Calculé pour $C^{27}H^{25}N$: N 0/0, 3.86.

Pour la préparation de l'hydrocarbure, le *m-triphénylméthyl-m-xylène* :

$$(C^6H^5)^3C-\langle\ \rangle \quad (CH^3, CH^3)$$

on passe par le sulfate de diazonium de la base précédente.

30 gr. de base sont dissous dans 60 cc. d'acide acétique glacial, et on ajoute à cette solution 16 gr. d'acide sulfurique à 100 0/0. Le sulfate qui se forme passe en solution dans l'acide acétique glacial. A la température de 10-20°, on laisse goutter 24 gr. de nitrite d'amyle. Après environ une 1/2 heure, la diazotation est terminée et on précipite le sulfate de diazonium par addition de beaucoup d'éther (environ 1 litre). Généralement le sel de diazonium se sépare à l'état huileux et va au fond du récipient. Lorsqu'une nouvelle addition d'éther ne produit plus de trouble dans la solution, on décante le mélange éther-acide acétique glacial. On ajoute alors à l'huile 100 à 200 cc. d'éther pur et remue fortement, le produit se prend instantanément en masse cristalline que l'on filtre, lave bien avec de l'éther et sèche sur de l'acide sulfurique dans un dessiccateur à vide. Le sulfate de diazonium constitue une

poudre cristalline incolore qui fuse lorsqu'on la chauffe sur une spatule. Il est facilement soluble dans l'eau et copule facilement par exemple avec les naphtols.

Rendement de la réaction 39 gr.

La décomposition est réalisée avec la solution de 35 gr. de sulfate de diazonium dans 150 cc. d'alcool absolu qui est refroidie à 5° et que l'on additionne d'une petite quantité de poudre de cuivre. La décomposition se produit instantanément avec dégagement d'azote et d'aldéhyde acétique. Pendant la réaction, la température ne doit pas dépasser 30°, à la fin on chauffe encore un moment au bain-marie. L'hydrocarbure se sépare en grande partie à l'état de grumaux que l'on filtre. La solution mère est versée dans l'eau qui provoque la précipitation du reste de l'hydrocarbure. Le produit obtenu est coloré en rouge par la poudre de cuivre, dont on ne peut pas le débarrasser par recristallisation.

Rendement en produit brut 26 gr.

Pour purifier ce produit, on le distille à pression ordinaire dans une petite cornue. Il distille sans décomposition à 450° et se prend en masse vitreuse, transparente.

Cette masse est broyée puis recristallisée de l'alcool. L'hydrocarbure se présente sous forme de paillettes brillantes, incolores, qui fondent à 154°.

Analyse. — Subst., pesée 0gr,1856; poids de CO^2, 0gr,6320; poids de H^2O, 0gr,1186; soit C 0/0, 92.9; H 0/0, 7.15. — Calculé pour $C^{27}H^{24}$: C 0/0, 93.1; H 0/0, 6.9.

Par nitration de cet hydrocarbure, nous n'avons pu obtenir de produit uniforme. Le produit de nitration ne possède cependant pas d'odeur.

N° 113. — Contribution à l'étude du naphtalène et de ses dérivés; par M. N. WOROSHTZOW.

(6.2.1924.)

Malgré les nombreuses recherches qui ont été faites déjà sur la structure du naphtalène, la question ne paraît pas élucidée. En particulier, les chercheurs ne sont pas d'accord quant à la symétrie des deux noyaux constituant la molécule du naphtalène.

Alors que MM. Erlenmeyer (1), Graebe (2), Mackwald (3), E. Bamberger (4), Thiele (5), de Weinberg (6), E. Noelting (7) et Zelinsky (8), considèrent le naphtalène comme formé par la juxtaposition de deux

(1) *Liebig's Annalen*, 1866, t. **137**, p. 346.
(2) *D. ch. G.*, 1868, t. **1**, p. 136.
(3) *Liebig's Annalen*, 1893, t. **274**, p. 331.
(4) *Ibid.*, 1890, t. **257**, p. 1.
(5) *Ibid.*, 1899, t. **306**, p. 136.
(6) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2168.
(7) *Rev. gén. d. Sc. pur. et appliq.*, 1922, t. **32**, p. 400.
(8) *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1723.

noyaux benzéniques absolument identiques, MM. Harries (1), Willstaetter et Waser (2) et tout récemment MM. Auwers et Fruehling (3), Fr. Mayer et Bansa (4), déclarent que la molécule du naphtalène n'est pas symétrique, les deux noyaux ayant des caractères nettement différents.

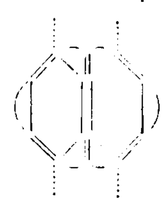
M. Willstaetter conclut que nos moyens actuels de représentation sont insuffisants pour préciser la structure du naphtalène.

Dans le présent mémoire nous essaierons d'établir le mécanisme des transformations dans la série naphtalénique en admettant des variations dans la constitution et dans l'état respectifs des 2 noyaux.

Mais nous supposerons que la même formule peut correspondre à divers états réactionnels, car on ne peut préciser, par la formule, ce qui les différencie.

Cependant, ainsi que l'ont montré MM. Noelting et Weinberg, la structure symétrique semble s'adapter le mieux aux particularités réactionnelles du naphtalène non substitué.

Ainsi la formule de Thiele *(loc. cit.)*:



montre bien les aptitudes réactionnelles des positions α du naphtalène, ainsi que les degrés de substitution possibles depuis le naphtalène jusqu'au naphtalène tétrahydrogéné, lequel est analogue en tous points au benzène disubstitué en ortho. Mais, si on considère les relations chimiques des dérivés monosubstitués du naphtalène, c'est l'hypothèse d'une constitution asymétrique de la molécule qui s'impose.

Or, depuis longtemps déjà, pour les dérivés benzéniques simples, on déduit du caractère de la substitution, le changement dans l'état du noyau cyclique. Ainsi, on explique par ce changement, la façon différente dont se comportent, par oxydation, le phénol et l'aniline, d'une part, le benzène non substitué et le nitrobenzène, d'autre part.

Si on étudie le naphtalène, on constate que les deux noyaux constituant sa molécule se comportent différemment vis-à-vis d'un substituant : un seul des noyaux est changé notablement, l'autre est peu touché. Les deux noyaux sont donc nettement différents. Par cela s'explique la diversité des aptitudes réactionnelles du benzène et du naphtalène.

Chacun des noyaux du naphtalène, bien que semblable au noyau benzénique, ne lui est pas rigoureusement identique (5). Dans le

(1) *Liebig's Annalen*, 1905, t. **343**, p. 316.
(2) *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3430.
(3) *Chem. Centr. Blatt*, 1921, t. **1**, p. 768.
(4) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 19.
(5) Knorr, *Liebig's Annalen*, 1894, t. **279**, p. 212.

naphtalène tétrahydrogéné, par exemple, un des cycles est bien analogue au noyau benzénique. mais l'autre a plutôt les caractères d'un noyau alicyclique saturé. Ainsi, chacun des deux cycles a tendance à passer soit à l'état benzénique, soit à l'état alicyclique. Le premier substituant agira de préférence sur le noyau aromatique, le deuxième noyau devenant aliphatique.

Le groupement nitro, par exemple, communique au cycle touché un caractère plus benzénique, tandis que l'autre prend un caractère alicyclique (cyclo-oléfinique). Ce fait est confirmé par la façon dont se comporte le nitronaphtalène par oxydation.

On sait que les agents oxydants tels que l'acide chromique oxydent le mononitronaphtalène en acide phtalique nitré et non en acide phtalique :

NO^2 (B | A) → NO^2 —CO^2H —CO^2H

C'est donc que le noyau substitué B est plus stable que le non substitué A. Ceci correspond aux différences de stabilité existant entre le benzène et les carbures dioléfiniques.

D'autre part, la double liaison aliphatique se prêtant plus à l'addition que la double liaison benzénique, on observe à nouveau une différence entre les deux cycles, si, par exemple, on nitre le mononitronaphtalène. Le noyau alicyclique donne un produit d'addition avec NO^3H; ce dernier composé, par perte d'une molécule d'eau, donne le dérivé dinitré :

HNO^3 →

NO^2 (B | A) + HO / NO^2 → NO^2 NO^2 H, OH, H (B) ou NO^2 NO^2 H (B) H OH → $-H^2O$ → NO^2 NO^2

Par A on désigne le noyau à caractère alicyclique.
Par B on désigne le noyau à caractère benzénique.
Par I on désigne l'état indifférent, en état d'équilibre du naphtalène non substitué.

(Même interprétation dans le cas de formation de dinitronaphtalène-1.5, et de dérivés sulfonés).

Mais, si la première substitution est faite par un oxhydryle, contrairement à ce qui se produisait précédemment, c'est le cycle substitué qui présente le caractère aliphatique, tandis que l'autre est aromatique.

Ainsi, l'oxydation des naphtols (ou des naphtylamines), détruit toujours le cycle auquel l'auxochrome est lié; le cycle non substitué est beaucoup plus résistant à l'oxydation (1) :

OH, B, A → CO^2H, $CH{=}CH{-}CO^2H$; OH → $CO{-}CO^2H$, CO^2H

La question se complique un peu pour les naphtols, parce que la présence d'un oxhydryle à côté d'une double liaison, peut provoquer des transpositions tautomériques (2).

Exemple :

OH, B, A → O, B, H^2 ou O, B, H^2

B, A —OH → H^2, O

Étant données ses aptitudes réactionnelles voisines, il y a beaucoup de chances que le groupement amino se comporte de la même manière.

Ce point de vue permet d'expliquer certaines différences entre les naphtols et les phénols benzéniques, à savoir :

1° Les naphtols sont alcoylés en présence d'un acide minéral, par traitement à l'alcool, alors que les phénols monovalents benzéniques ne le sont pas (3) ;

(1) Voir brev. allem. 79.693-86.914-138.790. — HENRIQUES, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 1607. — EHRLICH-BENEDIKT, *Monatshefte f. Chemie*, 1888, t. **9**, p. 527.
(2) Les détails sont exposés plus loin.
(3) C. LIEBERMANN, HAGEN, *D. ch. G.*, 1882, t. **15**, p. 1428.

2° Contrairement aux phénols benzéniques. les naphtols se transforment facilement en amines, et la naphtylamine formée peut régénérer le naphtol d'après la réaction équilibrée suivante :

$$C^{10}H^7OH + NH^3 \rightleftarrows C^{10}H^7NH^2 + H^2O$$

La réaction de gauche à droite se produit lorsqu'on fait réagir NH^3 en excès sur le naphtol, à température et à pression élevées. Elle se fait de droite à gauche lorsqu'on chauffe la naphtylamine avec de l'eau ou des agents hydrolysants (acides ou alcalis dilués);

3° Les naphtols et les naphtylamines ainsi que leurs dérivés (sulfacides et colorants azoïques en particulier) donnent des combinaisons appelées sulfitiques ou bisulfitiques. La réaction bisulfitique a été étudiée en détail par M. Bucherer et ses collaborateurs (1), ainsi que par moi-même (2). Cette réaction est caratéristique de la série du naphtalène;

4° Les naphtols se transforment, par action de l'hydrogène naissant, en dérivés tétrahydrogénés dont les uns se comportent comme des alcools secondaires allphatiques *(ac)*, les autres, au contraire, comme de véritables phénols aromatiques *(ar)*.

Parmi toutes ces différences de propriétés, la réaction sulfitique est la plus importante.

L'auteur du présent mémoire considère la combinaison bisulfitique comme un produit d'addition du naphtol et du sulfite (3),

(1) Bucherer, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1904, t. **69**, p. 49, et les années suivantes.

(2) Woroshtzow, voir la note suivante.

(3) Dans le mémoire paru en 1915 « Sur les combinaisons bisulfitiques des colorants azoïques » (2e mém., *Journ. Soc. chim. russe*, t. **47**, p. 1669. — Voir aussi *Annales de chimie*, 1916, p. 386), j'étudie en particulier les combinaisons obtenues à partir des naphtylène-diamines-1.5 et 1.8, dont l'analyse m'a fourni des conclusions différentes de celles de Bucherer.

Dans ce mémoire il est dit : « Etant donnée la très grande stabilité des combinaisons bisulfitiques des aminonaphtols 1.5 et 1.8, on admet que la molécule d'eau en excès fait partie intégrante de la molécule. On donnera alors à ces combinaisons, le même mode de représentation qu'aux combinaisons bisulfitiques cétoniques. lesquelles renferment un groupement éther — OSO^2H ou — OSO^2Na fixé au même carbone que l'oxhydryle. Il faut alors supposer qu'il y a eu transformation de la fonction phénolique en la forme tautomère cétonique, puis addition du bisulfite au groupement carbonyle ». Dans le même mémoire *(Annales de chimie*, p. 388) je mentionne que, d'une manière générale, lorsqu'un bisulfite réagit sur un dérivé des naphtols, il y a d'abord tautomérisation avec addition des éléments du bisulfite, et puis, ensuite, seulement formation d'un éther-sel anhydre avec élimination d'une molécule d'eau.

Enfin, en 1916, j'ai fait paraitre, en russe, un livre intitulé : *Réaction du bisulfite de soude sur les colorants azoïques. Les combinaisons bisulfitiques des azoïques*. On y trouve aussi une affirmation nette du caractère additionnel de la réaction bisulfitique (Voir les conclusions de l'ouvrage). J'ai encore développé cette opinion dans un article paru dans le *Bulletin de l'Institut Polytechnique de Ivanovo-Vosniessensk* (t. **6**, septembre 1921).

Pendant 7 ans, les savants russes ont été privés presque complète-

contrairement à Bucherer qui l'envisage comme étant un éther-sel anhydre.

On peut expliquer de deux manières différentes la formation des composés additionnels stables de l'acide sulfureux et des naphtols substitués.

Puisqu'ils se rapprochent, par leurs propriétés chimiques, des combinaisons bisulfitiques des cétones, on peut faire les deux suppositions suivantes :

Ou bien les naphtols agissent sous la forme tautomère cétonique, ou bien c'est un cétodérivé qui se forme comme produit final d'une réaction d'addition. Mais la forme cétonique des naphtols n'étant pas avérée, il nous faut admettre le second mode de réaction.

Un des noyaux du naphtol (celui où est fixé l'oxhydryle), prenant un caractère cyclooléfinique, c'est-à-dire renfermant des doubles liaisons dans des positions bien définies, donnera facilement, avec le bisulfite, un composé additionnel cétonique.

Dans les naphtols, nous voyons donc de vrais énols. — Cette opinion est voisine de celle de MM. Meyer et Lenhardt (1), mais elle en diffère en ce sens que ces auteurs voient, eux, un énol dans chaque phénol. Selon moi, pour préciser, il faut distinguer l'oxhydryle énolique de l'oxhydryle lié aromatiquement.

Nous considérons l'oxhydryle comme énolique quand il est fixé à côté d'une double liaison stable, dans un composé ne présentant pas la structure aromatique. Au contraire, un oxhydryle est lié aromatiquement dans un composé où il n'y a pas de double liaison stable, la formule présentant l'équilibre dynamique des liaisons simples et doubles, caractéristiques du benzène.

D'après cela, le monooxybenzène sera un phénol et non un énol. L'influence exercée sur le noyau, par un oxhydryle, n'est pas suffisante pour stabiliser les doubles liaisons (pour les transformer, suivant l'expression de MM. Meyer et Lenhardt, en « doubles liaisons actives »). Notre opinion est, du reste, tout à fait conforme à la leur, quant aux résultats expérimentaux, mais elle en diffère un peu par les conclusions.

Ces auteurs ont constaté qu'on pouvait facilement bromurer et copuler avec les diazoïques, les éthers énoliques, sauf l'anisol.

La présence, outre l'oxhydryle, d'autres groupements dans la molécule aromatique, peut provoquer la stabilisation des doubles liaisons, et par cela même, créer l'état énolique.

On trouve des exemples de ce fait, dans la résorcine où deux oxhydryles occupent la position méta, dans les naphtols où l'action du cycle à 6 atomes s'ajoute à celle de l'oxhydryle.

ment de la littérature scientifique étrangère et, lorsque je pus enfin lire quelques périodiques étrangers, j'eus la satisfaction de constater que d'autres chercheurs étaient arrivés à la même conclusion que moi, quant aux combinaisons bisulfitiques. Je veux parler de MM. P. Friedländer (*D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 620), König et Haller (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1920-1921, t. **101**, p. 43) et Fuchs (*D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 662).

Dans ce qui suivra j'exposerai mon point de vue sans citer les mémoires, ma théorie ayant des aspects tout à fait originaux.

(1) *Liebig's Annalen*, 1913, t. **398**, p. 66.

Or, des travaux de Meyer et Lenhardt, il ressort que les éthers alcoyliques de la résorcine et des naphtols ressemblent à ceux des vrais énols.

Puisque, à chaque énol doit correspondre une forme cétonique, on peut expliquer, par une addition, la réaction du bisulfite sur les naphtols, ceux-ci étant initialement sous la forme énolique :

OH OSO²Na NaO²SO OH NaO²SO OH

B A + → B I ou B II —H²

H H H²

H·········OSO²Na H²

+

B —OH → B <OH OSO²Na

On ne sait pas encore si c'est le schéma 1.4, ou 1.2, de l'α-naphtol que l'on doit choisir.

Il semble que la forme énolique simple X–C(OH)=CH où X, dans le cas de l'α-naphtol est C^6H^4, donnerait le plus facilement la forme cétonique. La formule II semble s'accorder avec cette version.

D'autre part, beaucoup de faits montrent une influence mutuelle entre les groupements OH en α et CH en 4 dans l'α-naphtol comme il en existe une entre OH en 2 et CH en 1 dans le β-naphtol. La facilité avec laquelle s'échange l'atome H en 4 dans l'α-naphtol en est la preuve. La sulfonation de l'α-naphtol donne l'acide naphtol-1-sulfonique-4, celle du β-naphtol donne l'acide naphtol-2-sulfonique-1, comme premier produit. Le brome (1) est également substitué en 4, ou en 1. Par action de l'acide nitreux, l'α-naphtol se transforme en 1.4-naphtoquinoneoxime (avec un peu de dérivé 1.2), le β-naphtol se transforme en 2.1-naphtoquinoneoxime.

Par oxydation ménagée, donnant des dinaphtols, l'atome d'H en 4 est éliminé de préférence dans l'α-naphtol et l'atome 1 dans le β-naphtol.

Par copulation avec les diazoïques, le groupe azo prend la place de l'atome (4) pour l'α-naphtol et du (1) pour le β-naphtol.

On pourrait citer bien d'autres exemples encore de cette propriété des naphtols où l'oxhydryle et l'atome d'hydrogène considéré sont en quelque sorte conjugués.

Cette sorte de conjugaison subsiste également lors de l'action du bisulfite sur l'α-naphtol, ce qui donne le schéma (I) précédent.

On trouve une explication de l'aptitude réactionnelle tautomérique en admettant la théorie de Thiele sur les doubles liaisons conjuguées (2).

(1) Franzen et Staeuble, *Chem. Centr. Blatt*, 1922, t. 3, p. 504.
(2) Thiele, *loc. cit.*

En comparant les deux formules possibles pour le β-naphtol :

III IV

on trouve la seconde (schéma IV) préférable, puisqu'elle présente moins de valences partielles.

Parmi les trois formules plausibles pour l'α-naphtol :

V VI VII

celle correspondant au schéma VII est la plus vraisemblable parce qu'elle présente la saturation la plus complète.

Ainsi, la formule 1.4, pour les dérivés additionnels de l'α-naphtol, se trouve confirmée dans les schémas I et VII.

La formule 1.2 (schémas II et VI) n'est éliminée que faute de moyens pour préciser la structure des corps correspondants.

Pour le phénol, Thiele a indiqué les trois formules possibles :

VIII

La première, aromatique (VIII), étant la plus saturée, est, par cela même la plus vraisemblable.

Dans cette différence des formules, on trouve une explication de la diversité réactionnelle des phénols et des naphtols.

L'hydrogénation des naphtols en présence de nickel comme catalyseur, pratiquée par MM. Brochet et Cornubert, apporte une confirmation à notre opinion, exprimée plus haut, touchant la structure asymétrique du naphtalène.

Ces auteurs ont obtenu, à partir de l'α-naphtol, un mélange de composés tétrahydrogénés. Ce mélange renferme 85 0/0 de *ac*-tétrahydronaphtol et 15 0/0 de *ar*-tétrahydronaphtol. Le β-naphtol, dans

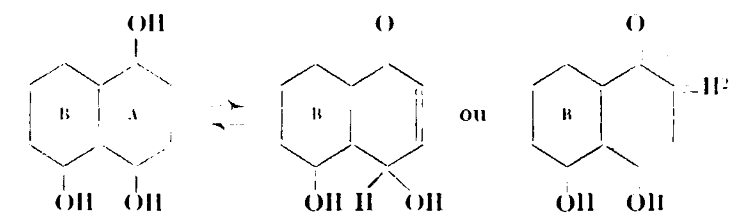
les mêmes conditions, donne 75 0/0 de *ac*-tétrahydronaphtol et 25 0/0 de *ar*-tétrahydronaphtol (1).

L'un des cycles du naphtol, celui portant l'oxhydryle, étant, d'après notre hypothèse, moins saturé et plus proche de l'état cyclooléfinique, donne plus facilement un produit d'addition avec l'hydrogène, que le cycle non substitué.

En hydrogénant au moyen du sodium en solution alcoolique, M. Bamberger (2), n'a obtenu, à partir de l'α-naphtol, que le dérivé *ar*-tétrahydrogéné. Ce résultat, en contradiction avec ce qui précède, peut s'expliquer par l'emploi d'un réactif attaquant l'auxochrome du dérivé naphtalénique.

La réaction entre naphtols et bisulfite étant détaillée précédemment (3), nous n'insisterons, maintenant, que sur une forme tautomère (énolique) des naphtols qui s'y trouve mise en évidence. On ne connaît que depuis peu de temps des composés de cette sorte, ne renfermant pas SO^2.

Ainsi, l'hydrojuglone présente deux formes tautomères (4) :



Wheeler et Edwards (5) ont trouvé également deux formes tautomères du naphtalène-1.4.5.6-tétraoxhydrylé.

Mais, la réaction bisulfitique étant possible, non seulement avec les naphtols et leurs dérivés, mais aussi avec les naphtylamines, il nous faut pousser nos investigations également de ce côté.

On sait que, par action du bisulfite, les naphtylamines se transforment en naphtols, avec formation intermédiaire de dérivés bisulfitiques d'addition. Inversement, les naphtols chauffés avec du bisulfite d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre, donnent des naphtylamines.

Le schéma ci-dessous p. 105 représente ces 2 transformations possibles.

Cette explication, que je fis connaître en 1921 (6), est d'accord avec l'opinion que MM. Fuchs et Stix. publièrent en 1922 (7).

Nous considérons également l'influence des groupements azo et

(1) Brochet et Cornubert, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1280, cité du *Journ. Soc. chem. Industry*, 1923, t. **42**, p. 138 A.
(2) E. Bamberger et Lodter, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 197.
(3) Voir note page 1000 et suivantes.
(4) Willstaetter et Wheeler, *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 2796.
(5) *Chem Centr. Blatt*, 1918, t. **1**, p. 536.
(6) Woroshtzow, *Bull. de l'Inst. Polyt. de Iv.-Vosn.*, t. **6**.
(7) W. Fuchs et W. Stix, *loc. cit.*

sulfo dans les naphtols et les naphtylamines. C'est ce que nous avons étudié dans un précédent mémoire (1).

Il est probable que les deux substituants, azo et sulfo (que nous désignerons plus loin, par X, indifféremment) occupant la même position vis-à-vis de l'auxochrome, exercent sur lui une égale influence, favorisant ou arrêtant la réaction bisulfitique.

En supposant que, suivant la place et la forme de la substitution, les deux noyaux des dérivés naphtaléniques prennent des caractères différents, nous expliquons l'influence d'un groupe azo ou sulfo sur l'aptitude réactionnelle d'un oxhydryle ou d'un groupement amino.

Ces substituants favorisent la réaction, par exemple, lorsqu'ils sont fixés à la fin d'un système comprenant des doubles liaisons conjuguées, et en tête un auxochrome, tel que :

$$-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=C-CH=\overset{X}{\overset{|}{C}}- \quad \text{ou cyclique}$$

Ou encore, quand ils sont fixés sur la double liaison attenant, d'autre part, à l'auxochrome, par exemple :

$$-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=\overset{X}{\overset{|}{C}}- \quad \text{ou cyclique}$$

(1) Voir *Annales de chimie*, 1916, p. 397.

Mais, si la disposition est la suivante :

OH

—X

la réaction peut être, au contraire, empêchée par des obstacles structurels.

De même, si le groupe X et l'auxochrome ne sont pas séparés par tout un système de doubles liaisons conjuguées, ou placés aux deux bouts d'une même liaison, comme par exemple :

```
 OH   H  X
 |    |  |
—C===C—C—CH—
```

ou

```
—C=C——C=C—
 |  |   |  |
 H  OH  H  X
```

OH

—X

ou

—OH

X

la réaction bisulfitique ne se fait pas.

On pourrait dire que pour certaines positions favorables, le groupement sulfo ou azoaryle n'empêche pas le cycle auquel il est fixé, de passer à l'état cyclo-oléfinique.

On peut expliquer ces faits en s'appuyant sur l'hypothèse de MM. Meyer et Lenhardt, touchant « les doubles liaisons actives », en admettant que pour ces mêmes positions favorables, le groupe X n'empêche pas « l'activité » de la double liaison, par rapport à l'oxhydryle, et même y contribue.

Mais, quand le groupe sulfo est placé dans la position 3, par rapport à OH ou NH^2, le cycle auquel il est lié ne peut plus passer à l'état oléfinique; autrement dit, le groupe sulfo exerce sur la double liaison, une influence opposée à celle de l'oxhydryle, et par suite annule l'action de ce dernier.

Les combinaisons bisulfitiques des colorants azoïques sont essentiellement des produits d'addition.

Les combinaisons dont la structure répond au type éther-sel sulfureux, ne sont pas obtenues, en général, à partir des colorants azoïques.

La stabilité relative des composés bisulfitiques des colorants azoïques facilite leur étude physique et chimique (On trouvera toutes indications à ce sujet dans la partie expérimentale, traitée plus loin). De cette étude, on conclut que les combinaisons bisulfitiques des colorants azonaphtoliques, et les colorants provenant de diazoïques ayant déjà dans leur molécule le groupement $-OSO^2H$, ont même composition chimique, et mêmes relations chimiques.

Les composés que nous avons examinés peuvent être représentés par les formules suivantes (1) :

NaO²SO OH — I — N-NH-C⁶H⁵

II <OH, OSO²Na — N-NH-C⁶H⁵

NO OSO²Na — III — N H² — N-C⁶H⁴OH

On doit donc regarder les combinaisons azoïques comme des produits d'addition bisulfitiques.

Nous signalons, en passant, notre étonnement de voir mentionner récemment, l'ancienne formule hydrazo de Spiegel pour les combinaisons bisulfitiques des azoïques (Voir par exemple, Fr. Mayer, *Chemie der organischen Farbstoffe*, 1921, Berlin; G. Schultz, *Farbstoffe Tabellen*, 6ᵉ édition), alors que depuis notre première publication (1915-1916), nous n'avons relevé aucune objection à notre théorie.

Certaines diamines naphtaléniques se comportent vis-à-vis du bisulfite, d'une façon très originale.

Si on traite la naphtylènediamine-1.5 (ou 1.8) par une solution de bisulfite, on obtient bien des produits bisulfitiques d'addition, mais des deux groupes amino, un seul s'hydrolyse, l'action s'arrête à la combinaison aminonaphtol-bisulfitique :

$$\text{NH}^2\text{-C}^{10}\text{H}^6\text{-NH}^2 \xrightarrow[-\,\text{NH}^3]{\text{H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{SO}^3} \text{(B) HO OSO}^2\text{H} \ldots \text{NH}^2\ \text{H}^2 \quad (I)$$

(1) Voir Woroshtzow, mémoire cité, p. 399. Conformément à ce qui a été dit plus haut, le schéma (IV) au lieu de (III) pour le troisième composé, n'est pas exclu.

NaO²SO OH — IV — H² — N — N-C⁶H⁴-OH

HO OSO²Na — V — N-NH-C⁶H⁴OH

La formule ana-quinoïde (V), quoique présentant une certaine vraisemblance, n'est pas encore prouvée expérimentalement.

Ce dernier composé, par perte de SO^3H^2, est alors susceptible de réagir sur le bisulfite en donnant un dérivé monosulfureux du dioxynaphtalène (1) :

OH — NH² $\xrightarrow[-\,NH^3]{H^2O\,+\,H^2SO^3}$ H² OH — B — HO²SO HO (I)

Ces faits, exposés par M. Bucherer, montrent bien les différents stades de la réaction bisulfitique. Jusqu'à présent on n'avait trouvé aucune interprétation satisfaisante de ces particularités.

Mais, maintenant, on peut les expliquer si on admet les changements et les tendances différentes des deux cycles de la molécule naphtalénique (2).

Puisque, des deux noyaux, un seul agit comme oléfinique, l'autre se comportant comme aromatique, un seul des groupements amino précédents, sera apte à la réaction.

Sitôt que le bisulfite attaque le groupe amino, il se forme le composé (I) dont la structure est asymétrique. Dans ce composé, le noyau qui renferme le groupement amino est aromatique; ce groupement ressemble donc à celui de l'aniline, et par suite, ne réagit pas sur le bisulfite.

D'autre part, par élimination de SO^3H^2, on obtient l'amino-naphtol, dans lequel un seul cycle encore, se comporte comme oléfinique; cette fois, c'est celui qui contient le NH^2, l'autre, lié à l'oxhydryle étant aromatique. On suppose que tout d'abord, le SO^3H^2 réagit sur le groupe amino en donnant un sel.

Notre point de vue permet d'expliquer aussi d'autres réactions spécifiques des dérivés naphtaliniques, celles mentionnées plus haut.

Nous avons dit que les naphtols étaient alcoylés par l'alcool en présence d'un acide minéral (3), et, ceci contrairement aux phénols.

Il est fort probable que dans cette réaction il se forme tout d'abord un produit d'addition analogue à un acétal, lequel, par perte d'une molécule d'eau, donne un éther oxyde, suivant le schéma ci-dessous (p. 1009).

Ceci nous explique pourquoi le β-naphtol donne cet éther-oxyde plus facilement que l'α-naphtol.

Dans le β-naphtol, l'addition se fait entre deux carbones en ortho, de même ensuite la formation de la molécule d'eau. Dans l'α-naphtol,

(1) Voir Bucherer, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1904, t. **69**, p. 57.

(2) Mais, si, avec Bucherer, on admet la formation d'éthers sels anhydres, la réaction des diamines reste inexpliquée. Pourquoi la réaction s'arrêterait-elle après conversion d'un seul amino en $O\text{-}SO^2H$, et ne touche-t-elle pas semblablement le deuxième amino qui est tout pareil au premier?

(3) Henriques, *loc. cit.*

au contraire, ces opérations successives se font entre 2 carbones en 1.4, par conséquent plus difficilement.

Les phénols ne peuvent être alcoylés dans les mêmes conditions, puisque le noyau phénolique est essentiellement aromatique, et par suite, impropre aux réactions d'addition.

De plus, les quelques réactions étudiées plus haut, permettent d'établir des différences entre les doubles liaisons, provenant du degré de leur activité sous l'influence de divers substituants.

Alors que dans une certaine mesure, les phénols ressemblent aux énols (1), les relations de l'éther phénolique sont nettement différentes de celles de l'éther énolique. Les naphtols, le méta-dioxybenzène, ont des propriétés communes avec les énols, de même les éthers de ces premiers composés avec ceux des énols.

L'influence activante de l'oxhydryle sur la double liaison semble se faire sentir graduellement. Un oxhydryle active trop peu une double liaison pour la rendre identique à celle d'un énol.

D'après notre théorie, un tel oxhydryle (dans un phénol) est lié aromatiquement, et le noyau qui le renferme est un noyau aromatique.

Mais, lorsqu'on a deux oxhydryles en méta ou même en para (2), ou bien un oxhydryle dans un noyau et un deuxième cycle lié au premier (cas des naphtols) la double liaison se montre particulièrement active, telle celle d'un énol.

Or, d'après nous, dans de tels composés, le noyau a un caractère aliphatique, les doubles liaisons étant stables.

Notre façon de voir semble correspondre mieux que celle de MM. Meyer et Lenhardt, aux relations des dérivés bisubstitués hétéronucléaires du naphtalène dans la réaction bisulfitique.

D'autre part, puisque l'échange mutuel des groupes amino et oxhydryle se fait aussi sans sels sulfureux, la réaction peut s'expliquer dans ce cas, par la formation de produits d'addition intermédiaires :

(1) K. H. Meyer et Lenhardt, *loc. cit.*

(2) Fuchs et Elsner, *D. ch. G.*, 1919, t. 52, p. 2281.

La transformation par l'ammoniaque, de l'éther acétyl-acétique, se fait par un mécanisme tout à fait analogue (1) :

$$\text{(I)}\quad CH^3\text{-}\underset{}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}{=\!=}CH\text{-}COOC^2H^5 \;+\; NH^2\text{······}H \;\longrightarrow\; CH^3\text{-}\underset{\underset{\displaystyle NH^2}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}\text{——}CH^2\text{-}COOC^2H^5$$

$$\text{(II)}\quad CH^3\text{-}\underset{\underset{\displaystyle NH^2}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle \boxed{OH\quad H}}{|}}{C}}\text{——}\overset{|}{C}H\text{-}COOC^2H^5 \;\longrightarrow\; \overset{-\,H^2O}{CH^3\text{-}\underset{\underset{\displaystyle NH^2}{|}}{C}{=\!=}CH\text{-}COOC^2H^5}$$

La formule mentionnée pour l'éther β-aminocrotonique est celle d'un des plus simples amino-coiuposés couuus où le groupe amino est immédiatement voisin de la double liaison carbonique.

Le groupement NH^2 de l'éther aminocrotonique est excessivement mobile et même se détache, à la température ordinaire, par action, soit d'uu acide minéral, soit d'acide acétique.

Dans les naphtylamiues le groupe amino est plus stable, mais on sait, toutefois, qu'il se transforme en OH par action de la vapeur d'eau sous pression élevée, ou ébullition avec du bisulfite, par exemple.

Cette mobilité de NH^2 ne constitue donc pas une propriété différentielle de l'éther aminocrotonique. Les naphtylamines, à ce point de vue, seront plutôt considérées comme des intermédiaires entre les éthers aminocrotoniques à NH^2 fortement mobile, et les amines aromatiques typiques (aniline, par ex.) à NH^2 stable.

On peut constituer une série analogue parmi les dérivés oxhydrylés : en tête vient l'éther acétyl-acétique, comme intermédiaires, on a les naphtols, et comme terme linal, les phénols monovalents de la série benzéuique.

Comme preuve à l'appui de notre théorie, nous citerons encore, la grande facilité avec laquelle ou peut aminer les composés phénoliques susceptibles de transformations tautomériques. Tels sont : le nitrosophénol (2), le nitroso-β-naphtol (3), la phloroglucine (4).

Il suffit de traiter ces composés par une solution aqueuse de NH^3, à la température ordinaire, ou, dans tous les cas, à une température très peu élevée, pour obtenir les amines correspondantes.

Partie expérimentale.

La combinaison bisulfitique de l'aniline-diazo-α-naphtol (formule I, page 1007) a été obtenue d'après les indications de notre premier mémoire (5).

(1) Collie, *Liebig's Annalen*, 1884, t. **226**, p. 299.
(2) D. Fischer et Hepp, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 2475; 1888, t. **21**, p. 684.
(3) M. Ilinsky, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 343.
(4) Pollak, *Monatshefte f. Chemie*, 1893, t. **14**, p. 419.
(5) *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1911, t. **43**, p. 778 et *Journ. f. prakt. Ch.*, 1911, t. **84**, p. 521.

Par recristallisation dans l'alcool à 95°, nous avons obtenu de fines aiguilles d'un jaune clair, dont la composition correspondait à la formule additionnelle.

La dessiccation dans le vide, à 100°, ne révèle pas la présence d'eau de cristallisation.

Analyse du produit séché dans le vide. — 1er Essai : Subst., 0gr,1844; CO^2, 0gr,3674; H^2O, 0gr,0684. — 2e Essai : Subst., 0gr,1415; Na^2SO^4, 0gr,0277. — Calculé pour $C^{16}H^{13}SO^4Na$: C 0/0, 54.53; H 0/0, 3.72; Na 0/0, 6.53. — Trouvé : C 0/0, 54.36; H 0/0, 4.17; Na 0/0, 6.34.

La combinaison bisulfitique de l'aniline-diazo-β-naphtol (formule II. p. 1007), s'obtient par action du bisulfite sur le colorant azoïque pur. On a lavé le produit obtenu à l'eau, à l'alcool, à l'éther. Il est constitué alors de petites paillettes brillantes jaune d'or. Il cristallise avec 2 molécules d'eau.

Analyse. — I) Subst., 0gr,2044; CO^2, 0gr,3682; H^2O, 0gr,0878. — II) Subst., 0gr,1950; CO^2, 0gr,3542; H^2O, 0gr,0844. — III) Subst., 0gr,2266; Na^2SO^4, 0gr,0400. — IV) Subst., 1gr,0708. Perte après séchage à 100° dans le vide, 0gr,0844. — Calculé pour $C^{16}H^{17}N^2SO^6Na$: C 0/0, 49.25; H 0/0, 4.41; Na 0/0, 5.93; H^2O 0/0, 9.27. — Trouvé : C 0/0, 49.12, 49,53; H 0/0, 4.8, 4.78; Na 0/0, 5.72; H^2O 0/0, 7.7.

Analyse du produit séché dans le vide. — I) Subst., 0gr,1656; CO^2, 0gr,3288; H^2O, 0gr,0562. — II) Subst., 0gr,1522; CO^2, 0gr,3002; H^2O, 0gr,0608. — Calculé pour $C^{16}H^{13}N^2SO^4Na$: C 0/0, 54.53; H 0/0, 3.72. — Trouvé : C 0/0, 54.18, 53,19; H 0/0, 3.79, 4.47.

Les divergences des teneurs en H^2O, pour la première substance, et des teneurs en C pour la substance séchée, proviennent, l'une et l'autre, d'une dessiccation incomplète : si on prolongeait le séchage on observerait une légère sublimation d'azoïque sur les parois du dessiccateur. Ces résultats prouvent, néanmoins, que contrairement à ce que pense Lebedeff (1), le composé bisulfitique ne contient pas une molécule d'eau de constitution.

Le troisième composé étudié est le sel de sodium du bisulfite 1.5 d'aminonaphtol-diazo-phénol (formule III, p. 1007) (2). Nous l'avons obtenu par copulation du phénol avec le bisulfite-1.5 d'aminonaphtol diazoté.

Nous avons tout d'abord examiné l'influence de la dilution sur le degré de dissociation de ces composés (dissociation en parties organiques d'une part, et parties minérales d'autre part). Leur solubilité dans l'eau étant très faible, nous n'avons pu réaliser, comme concentration maxima, que des solutions $n/400$.

Pour la détermination du degré de dissociation, nous avons employé la méthode iodométrique.

Dans un flacon en verre spécial (3), contenant la solution étudiée,

(1) A. Lebedeff, *Ueber die Einwirkung von Bisulfit und Phenylhydrazin auf p-Azofarbstoffe*, thèse de doctorat, Dresde, 1914.

(2) *Annales de chimie*, 1917, p. 62.

(3) Verre résistant, Iéna, de la Société Schott et Genossen. L'intérieur des flacons, avant chaque essai, fut passé à la vapeur d'eau.

on verse une quantité déterminée (10 cc.) de liqueur d'iode $n/100$ et on titre immédiatement l'excès d'I au thiosulfate.

Pour une même substance, nous avons pris, chaque fois, 50 cc. de la solution $n/400$; nous y avons ajouté des volumes connus d'eau distillée, variant de 50 cc. à 700 cc., de façon à obtenir toute une série de solutions, dont la concentration variait de $n/400$ à $n/6000$. Nous avons laissé reposer les flacons ainsi remplis et bouchés, 24 heures à 25°. Ce temps écoulé, nous avons titré à l'iode le sulfite libéré par la dissociation.

Le degré de dissociation pourra être défini comme le rapport du SO^2 que fournit le titrage à l'iode, au SO^2 total, contenu dans la substance dissoute.

Les tableaux 1, 2, 3 et les figures qui suivent, représentent les résultats obtenus.

Dans la colonne D sont portées les dilutions, l'unité de dilution étant celle de la solution $n/400$.

TABLEAUX

Tableau I.

Équilibre à la dilution.

Une solution $n/400$ contient $0^{gr},4402$ de subst. sèche, par litre.

$$\begin{array}{l} HN\text{-}C^6H^5 \\ \vert \\ N = C^{10}H^6 \begin{cases} OH_{(4)} \\ OSO^2Na \end{cases} \\ (1) \end{array}$$

	A	B	C	D	E	F
N°	Nombre de cc. de sol $n/400$ du composé	Nombre de cc. d'eau ajoutés	Concentration de la solution obtenue	Dilution $n/400 = 1$	Nombre de cc d'iode $n/100$ réagissant sur SO^2 libéré	Résultat 0/0. $\frac{SO^2 \text{ déterminé par Iode}}{SO^2 \text{ total}}$
1	50	0	$n/400$	1	2.2	17.6
2	50	50	$n/800$	2	2.35	18.8
3	50	200	$n/2000$	5	2.6	20.8
4	50	450	$n/4000$	10	2.8	22.4
5	50	550	$n/4800$	12	2.85	22.8
6	50	700	$n/6000$	15	3.1	24.8

Fig. 1.

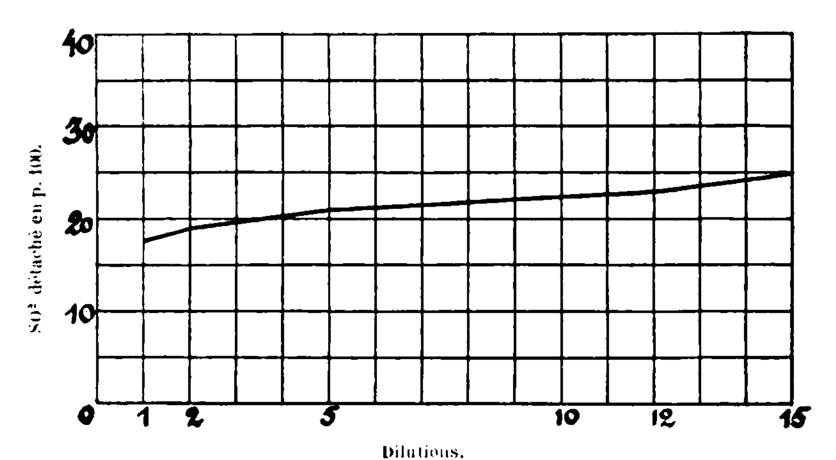


TABLEAU II.

Équilibre à la dilution.

Une solution $n/400$ contient $0^{gr},4852$ de subst. sèche par litre.

$$\begin{array}{l} HN\text{-}C^6H^5 \\ \underset{(1)}{N}=C^{10}H^6\begin{cases} OH_{(2)} \\ OSO^2Na \end{cases} + 2H^2O \end{array}$$

N°	A	B	C	D	E	F
	Nombre de cc. de sol. $n/400$ du composé	Nombre de cc. d'eau ajoutés	Concentration de la solution obtenue	Dilution $n/400 = 1$	Nombre de cc. d'iode $n/100$ réagissant sur SO^2 libéré	Résultat 0/0. $\frac{SO^2 \text{ déterminé par iode}}{SO^2 \text{ total}}$
1	50	0	$n/400$	1	0.65	5.2
2	50	50	$n/800$	2	0.85	6.8
3	50	200	$n/2000$	5	1.15	9.2
4	50	450	$n/4000$	10	1.55	12.4
5	50	550	$n/4800$	12	1.85	14.8
6	50	700	$n/6000$	15	2.3	18.4

Fig. 2.

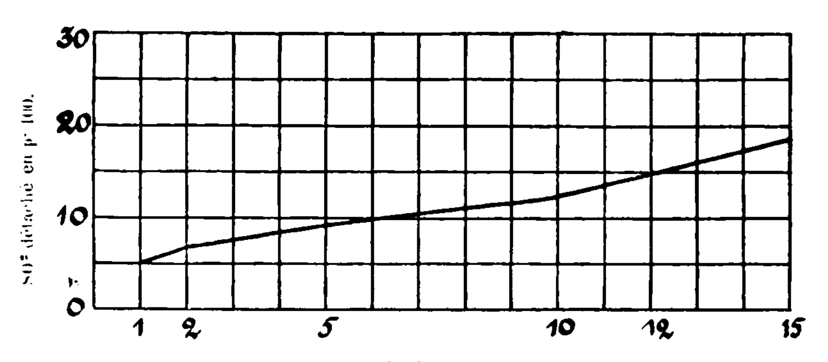


Tableau III.

Équilibre à la dilution.

Une solution $n/400$ contient $0^{gr},4602$ de subst. sèche par litre.

$$\begin{array}{l} N\text{-}C^6H^4OH \\ | \\ N\text{-}C^{10}H^7 \begin{cases} OH \\ OSO^2Na \end{cases} (5) \end{array}$$

N°	A	B	C	D	E	F
	Nombre de cc. de sol. $n/400$ du composé	Nombre de cc. d'eau ajoutés	Concentration de la solution obtenue	Dilution $n/400 = 1$	Nombre de cc. d'iode $n/100$ réagissant sur SO^2 libéré	Résultat 0/0. $\frac{SO^2 \text{ déterminé par iode}}{SO^2 \text{ total}}$
1	50	0	$n/400$	1	0.35	2.8
2	50	50	$n/800$	2	0.66	4.88
3	50	200	$n/2000$	5	1.30	10.4
4	50	450	$n/4000$	10	1.50	12.0
5	50	550	$n/4800$	12	1.85	14.8
6	50	700	$n/6000$	15	2.79	22.32

Fig. 3.

SO^2 détaché en p. 100.

Dilutions.

On voit d'après ces tableaux et ces figures, que pour ces 3 substances, dès que la dilution croît, la dissociation en azoïque et en sulfite augmente également.

Nous étudions ensuite l'influence des alcalis (introduction d'ions OH) sur cette dissociation.

Nous plaçons, dans les flacons d'Iéna, 100 cc. de solution $n/400$ du composé bisulfitique étudié. Nous y ajoutons ensuite des quantités croissantes de bicarbonate de soude. Pour cela, nous faisons des solutions de 25 cc. chacune, contenant en CO^3NaH, de 0 jusqu'à 10 équivalents, calculés d'après la formule :

$$>C\begin{cases} OH \\ OSO^2Na \end{cases} + NaHCO^3 = >CO + Na^2SO^3 + H^2O + CO^2$$

Nous ajoutons ces 25 cc. de solution alcaline aux 100 cc. de solution bisulfitique.

Nous laissons reposer 24 heures à 25°. Nous titrons ensuite à l'iode comme précédemment. Les résultats sont représentés dans les tableaux et figures suivants :

TABLEAU IV.

Équilibre avec $NaHCO^3$ en solution aqueuse.

$$\begin{array}{l} HN\text{-}C^6H^5 \\ \quad | \\ \underset{(1)}{N}=C^{10}H^6 \begin{array}{l} \diagup OH_{(4)} \\ \diagdown OSO^2Na \end{array} \end{array}$$

N°	A Nombre de cc. de la sol. n/100 du composé	B Nombre d'équivalents $NaHCO^3$ dans 25 cc. de la sol. aqueuse ajoutée	C Nombre de cc. d'iode n/100 réagissant sur SO^2 libéré	D Résultat 0/0. SO^2 déterminé par iode / SO^2 total
1	100	0	2.4	9.6
2	100	0.02	2.3	9.2
3	100	0.1	2.55	10.2
4	100	0.2	3.47	13.88
5	180	0.5	5.63	22.52
6	100	1.0	8.56	34.24
7	100	2.0	12.4	49.6
8	100	5.0	17.65	70.6
9	100	10.0	20.39	81.55

Fig. 4.

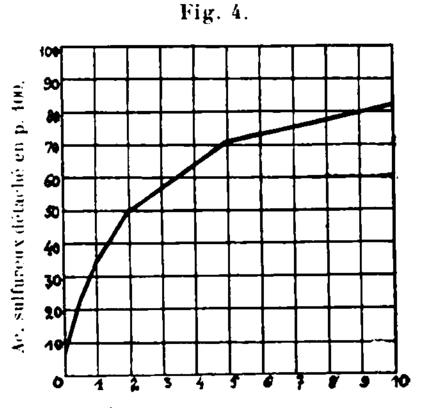


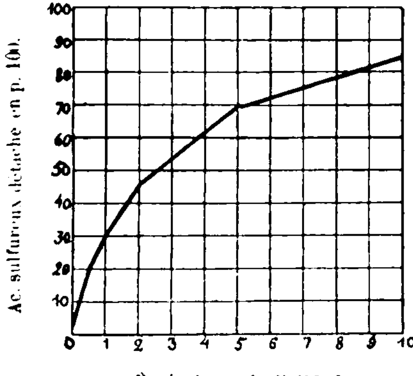
Tableau V.

Équilibre avec $NaHCO^3$ *en solution aqueuse.*

$$\begin{array}{l} HN\text{-}C^6H^5 \\ \quad | \\ \underset{(1)}{N}=C^{10}H^6\begin{cases} OH_{(2)} \\ OSO^2Na \end{cases} + 2H^2O \end{array}$$

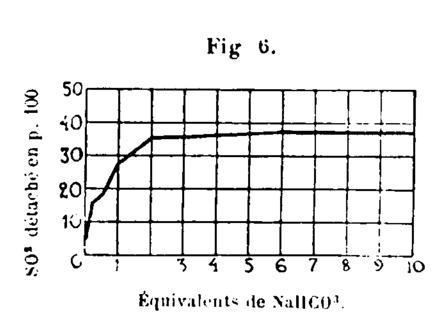
N°	A	B	C	D
	Nombre de cc. de la sol. *n*/400 du composé	Nombre d'équivalents $NaHCO^3$ dans 25 cc. de la sol. aqueuse ajoutée	Nombre de cc. d'iode *n*/10) reagissant sur SO^2 libéré	Résultat 0/0. $\frac{SO^2 \text{ déterminé par iode}}{SO^2 \text{ total}}$
1	100	0	0.77	3.08
2	100	0.02	0.92	3.68
3	100	0·1	1.64	6.56
4	100	0.2	2.5	10.00
5	100	0.5	4.91	19.6
6	100	1.0	7.6	30.4
7	100	2.0	11.15	44.8
8	100	5.0	17.12	68.48
9	100	10.0	20.77	83.08

Fig. 5.



Équivalents de $NaHCO^3$.

Fig 6.



Équivalents de $NaHCO^3$.

TABLEAU VI.

Équilibre avec $NaHCO^3$ *en solution aqueuse.*

$$\begin{array}{l} N\text{-}C^6H^4OH \\ \| \\ N\text{-}C^{10}H^7 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OSO^2Na \end{array} (5) \\ (1) \end{array}$$

N°	A Nombre de cc. de la sol. $n/400$ du composé	B Nombre d'équivalents $NaHCO^3$ dans 25 cc. de la sol. aqueuse ajoutée	C Nombre de cc. d'iode $n/100$ réagissant sur SO^2 libéré	D Résultat 0/0. $\frac{SO^2 \text{ déterminé par iode}}{SO^2 \text{ total}}$
1	100	0	1.15	4.6
2	100	0.02	1.74	6.96
3	100	0.1	2.38	9.52
4	100	0.2	3.82	15.28
5	100	0.5	4.51	18.04
6	100	1.0	6.98	27.9
7	100	2.0	8.87	35.5
8	100	5.0	9.31	37.2
9	100	10.0	9.31	37.7

On voit donc que pour ces trois substances, la dissociation augmente avec l'alcalinité.

On remarque également qu'un très faible apport d'ions OH^-, correspond à une augmentation très sensible de la dissociation.

Les divergences de résultats pour les 3 substances (divergences montrées clairement par les figures), sont dues à des particularités des composés bisulfitiques étudiés.

Enfin, comme troisième série d'essais, nous étudions l'influence de l'acidité, par HCl (apport d'ions H) sur la dissociation de nos composés.

Les quantités d'acide ajoutées varient de 0 à 10 équivalents des combinaisons bisulfitiques étudiées.

Tableau VII.

Équilibre avec HCl en solution aqueuse.

$$\begin{array}{l} HN\text{-}C^6H^5 \\ | \\ \underset{(1)}{N} = C^{10}H^6 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OSO^2Na \end{array} (4) \end{array}$$

N°	A	B	C	D
	Nombre de cc. de la sol. n/100 du composé	Nombre d'équivalents de HCl dans 25 cc. de la sol. aqueuse ajoutée	Nombre de cc. d'iode n/100 réagissant sur SO² libéré	Résultat 0/0. SO² déterminé par iode / SO² total
1	100	0	1.77	7.08
2	100	0.02	1.49	5.96
3	100	0.2	1.43	5.72
4	100	0.5	1.1	4.4
5	100	1.0	0.95	3.8
6	100	2.0	0.86	3.44
7	100	5.0	0.67	2.68
8	100	10.0	0.55	2.2

Fig. 7.

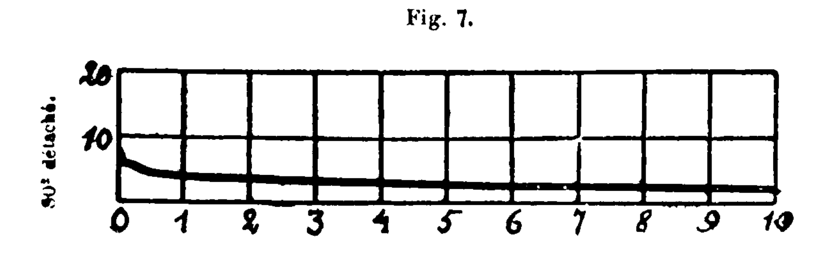


TABLEAU VIII.

Équilibre avec HCl en solution aqueuse.

$$\begin{array}{l} HN-C^6H^5 \\ \quad | \\ \underset{(1)}{N}=C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l} OH \\ \quad\ (2) \\ OSO^2Na \end{array}\right. \end{array} + 2H^2O$$

N°	A	B	C	D
	Nombre de cc. de la sol. n/100 du composé	Nombre d'équivalents de HCl dans 25 cc. de la sol. aqueuse ajoutée	Nombre de cc. d'iode n/100 réagissant sur SO^2 libéré	Résultat 0/0. $\frac{SO^2 \text{ déterminé par iode}}{SO^2 \text{ total}}$
1	100	0	1.03	4.12
2	100	0.02	0.77	3.08
3	100	0.1	0.51	2.04
4	100	0.2	0.48	1.9
5	100	0.5	0.48	1.9
6	100	1.0	0.45	1.8
7	100	2 0	0.43	1.7
8	100	5.0	0.37	1.48
9	100	10.0	0.37	1.48

Fig. 8.

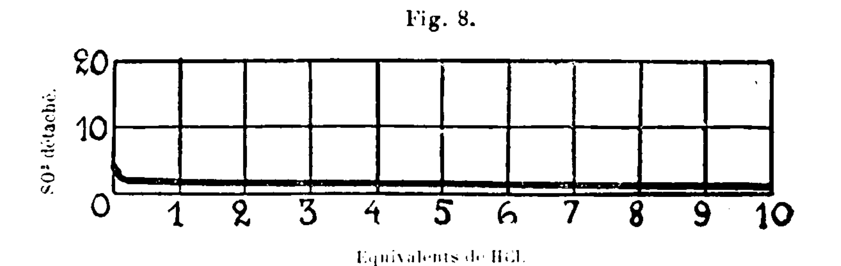


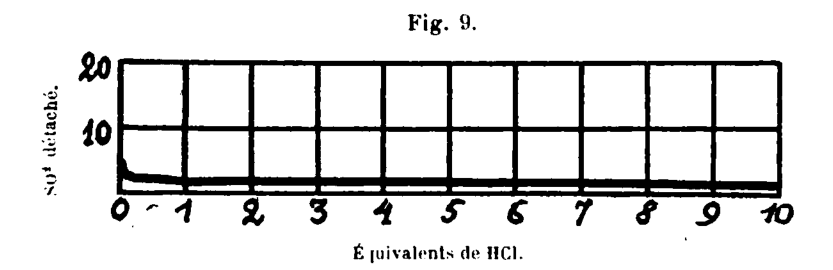
TABLEAU IX.

Équilibre avec HCl *en solution aqueuse.*

$$\begin{array}{l} N\text{-}C^6H^4OH \\ \| \\ N\text{-}C^{10}H^7 \langle {}^{OH_{(5)}}_{OSO^2Na} \\ (1) \end{array}$$

N°	A Nombre de cc de la sol. n/100 du composé	B Nombre d'équivalents de HCl dans 25 cc. de la sol. aqueuse ajoutée	C Nombre de cc. d'iode n/100 réagissant sur SO^2 libéré	D Résultat 0/0. $\frac{SO^2 \text{ déterminé par iode}}{SO^2 \text{ total}}$
1	100	0	1.24	4.96
2	100	0.02	0.91	3.64
3	100	0.1	0.62	2.48
4	100	0.2	0.58	2.32
5	100	0.5	0.53	2.12
6	100	1.0	0.47	1.88
7	100	2.0	0.48	1.92
8	100	5.0	0.43	1.72
9	100	10.0	0.34	1.36

Fig. 9.



On remarque que les ions H^+ n'augmentent pas la dissociation des composés bisulfitiques; au contraire, ils la diminuent, ils provoquent un recul de décomposition.

Cette comparaison physico-chimique des trois composés bisulfitiques, nous les montre comme se comportant de même en solution dans l'eau pure, dans l'eau alcaline et dans l'eau acidulée. Nous pouvons donc conclure que ces trois composés ont une structure semblable.

(Institut Polytechnique de Ivanovo-Vosniessensk.)

N° 114. — A propos des fonctions chimiques des hypnotiques et des dérivés de l'hydantoïne en particulier; par **Auguste LUMIÈRE** et **Félix PERRIN.**

(15.2.1924.)

Il n'a pas été possible jusqu'ici de déterminer d'une façon très nette les fonctions chimiques qui caractérisent les médicaments hypnotiques, vraisemblablement parce que des arrangements moléculaires différents sont susceptibles de conférer aux corps qui les renferment des propriétés physiques communes qui sont nécessaires à l'apparition du pouvoir narcotique.

On trouve, en effet, des hypnotiques parmi les aldéhydes, les cétones, les composés halogénés, les dérivés alcoylés des sulfones, de l'urée, de l'homophtalimide, de l'hydantoïne, etc.

Dans ses remarquables travaux sur les médicaments organiques, Fourneau a résumé les conditions que devaient remplir ces médicaments pour être utilisables en thérapeutique (1).

Ces conditions sont les suivantes :

a) Solubilité suffisante dans les liquides de l'économie.

b) Solubilité réduite dans l'eau, mais plus accentuée dans l'éther et dans les corps gras.

c) Absence de fonction acide ou basique prononcée.

d) Elimination rapide.

e) Absence d'action secondaire défavorable pour la circulation, la respiration ou le fonctionnement des différents organes.

H. Meyer (1899) et Overton (1901) avaient estimé les premiers que le pouvoir hypnotique d'une substance dépendait surtout de la deuxième de ces conditions, c'est-à-dire de certaines propriétés physiques et surtout de sa solubilité, de son affinité mécanique, d'une part pour les lipoïdes et, d'autre part, pour les constituants non lipoïdes de la cellule et principalement pour l'eau; cette affinité pouvant, autrement dit, être représentée par le coefficient de partage qui résulte de sa solubilité dans un mélange de lipoïdes et d'eau.

La condition : $\frac{\text{solubilité dans les lipoïdes}}{\text{solubilité dans l'eau}} > 1$ qui semble nécessaire, d'après les auteurs précités, peut se rencontrer chez un grand nombre de corps organiques qui ne sont pas pour cela forcément des hypnotiques ; elle n'est donc pas suffisante.

D'ailleurs dans l'état actuel de nos connaissances, cette solubilité relative ne peut évidemment pas être prévue par la simple inspection de la formule de constitution d'un composé organique ; de sorte qu'il ne faut pas espérer, pour le moment du moins, trouver les lois chimiques de la fonction hypnotique en appliquant la

(1) E. Fourneau. Préparation des médicaments organiques, Paris, 1921, (Baillère et fils), p. 57.

méthode employée par l'un de nous autrefois pour établir les lois des développateurs photographiques (1).

Cependant, il nous a semblé que l'on pourrait peut-être tirer quelques notions utiles pour la recherche de nouveaux hypnotiques, en considérant les caractéristiques principales des substances les plus actives : celle que l'usage a consacré, par exemple.

Parmi ces dernières, il convient de citer, en premier lieu, le chloral, puis les sulfones (sulfonal, trional, tétronal) qui ont eu leur heure de succès, principalement le trional.

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup SO^2C^2H^2 \\ & C & \\ C^2H^5 \diagup & & \diagdown SO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Ces médicaments ont été bientôt délaissés et la faveur des médecins s'est portée sur les dérivés de la malonylurée, à la tête desquels se placent le véronal et le luminal :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \diagdown & & \diagup CONH \diagdown & \\ & C & & CO \\ C^2H^5 \diagup & & \diagdown CONH \diagup & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C^2H^5 \diagdown & & \diagup CONH \diagdown & \\ & C & & CO \\ C^6H^5 \diagup & & \diagdown CONH \diagup & \end{matrix}$$

On a proposé encore, comme hypnotique, de très nombreuses substances telles que l'uréthane, l'hédonal, l'oponal, le neuronal, l'amylurée, l'heptylurée, etc.

$$\begin{matrix} & CH^3 & \\ & | & \\ C^2H^5- & C & -OCONH^2 \\ & | & \\ & CH^3 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \\ & C\text{-}NH\text{-}CONH^2 & \\ CH^3 \diagup & | & \\ & C^2H^5 & \end{matrix} \qquad (C^2H^5)^3\text{-}C\text{-}NH\text{-}CONH^2$$

Oponal. Amylurée. Heptylurée.

L'examen de l'architecture moléculaire des composés actifs, dont nous venons de rappeler le type, nous conduit aux remarques suivantes :

1° Toutes ces substances appartiennent à la série grasse ; on peut bien remplacer quelques-uns de leurs groupements alcoylés par des radicaux aromatiques, mais il n'en est pas moins vrai que la base de la fonction hypnotique réside dans la chaîne grasse ;

2° Les corps les plus intéressants renferment un carbone quaternaire lié à des groupes alcoylés ;

3° La puissance du pouvoir narcotique paraît être en relation avec la condensation en carbone de ces groupes alcoylés.

Les dérivés méthylés sont inactifs et au fur et à mesure que l'on remplace le groupe méthyle par des homologues plus élevés dans la série, le pouvoir hypnotique s'accroît, en général, jusqu'à une

(1) Auguste et Louis Lumière. Sur les réducteurs de la série aromatique susceptibles de développer l'image latente. Société française de Photographie et Revue générale des Sciences pures et appliquées. 15 juillet 1891.

certaine limite qui dépend, sans doute, de la diminution progressive de la solubilité quand la complexité des composés augmente.

C'est en partant de ces considérations que nous avons été amenés à découvrir les propriétés hypnotiques remarquables des dialcoylhomophtalimides et notamment du dérivé diéthylé :

$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{—CO—NH} \\ C^2H^5\text{—C——CO} \\ C^2H^5 \end{array}$$

Ces corps ont été préparés en traitant la naphtaline par le permanganate de potassium de façon à obtenir l'acide phtalonique que l'on a réduit par l'acide iodhydrique ($D = 1{,}67$) et le phosphore rouge, suivant le procédé de Graebe et Truempy, de façon à obtenir l'acide homophtalique.

Le chauffage du sel ammoniacal de ce dernier acide conduit à l'homonaphtalimide qui, traitée, en solution hydroalcoolique, par les iodures alcooliques en présence de la soude donne les dérivés alcoylés correspondants.

Ces substances se présentent sous forme d'aiguilles incolores, très peu soluble dans l'eau, même chaude, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Nous avons préparé ainsi les nouveaux dérivés suivants de l'homophtalimide :

Ethylpropylhomophtalimide..	F 117°	Hypnotique
Dipropylhomophtalimide.....	F 128	Inactif
Diallylhomophtalimide.......	F 140	Hypnotique

Guidés par les mêmes notions, nous avons encore trouvé une certaine activité aux dérivés alcoylés de l'acétylacétamide.

Ces composés ont été obtenus en chauffant l'éther acétylacétique avec l'éthylate de sodium et un halogénure d'alcoyle, puis le dérivé alcoylé de l'éther acétylacétique ainsi préparé a été transformé en amide par agitation avec une solution aqueuse d'ammoniaque.

En traitant de nouveau l'amide par l'éthylate de sodium et un halogénure d'alcoyle, on a obtenu les dialcoylacétylacétamides.

Le dérivé diéthylé :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-CO} \\ \quad C^2H^5\text{—C-CONH}^2 \\ \quad C^2H^5 \end{array}$$

est connu et possède des propriétés hypnotiques marquées mais les autres dérivés alcoylés suivants que nous avons préparés n'avaient pas été décrits :

Dipropylacétylacétamide............	F 100°	Actif
Ethylisobutylacétylacétamide	F 108	Très peu hypnotique
Diallylacétylacétamide.............	F 115	Peu actif
Ethylbenzylacétylacétamide.........		—

Ces combinaisons sont peu solubles dans l'eau froide. assez facilement solubles dans l'eau chaude ainsi que dans l'alcool et l'éther.

E. Fischer, dans un important mémoire où il a été étudié un grand nombre de corps, du point de vue de la narcose (Therapie der Gegenwart, 1901), avait expérimenté la diéthylhydantoïne :

$$\begin{array}{l} C^2H^5 \diagdown \\ \qquad\quad C - NH \diagdown \\ C^2H^5 \diagup \quad | \qquad\quad CO \\ \qquad\quad CO - NH \diagup \end{array}$$

à laquelle il n'a pas trouvé de propriétés intéressantes. Plus récemment, Puyal et Mlle Montagne (1), à l'occasion d'un travail sur les uréthanes, confirment qu'on ne connaît pas d'hydantoïnes grasses qui soient actives, alors que seul le dérivé phényléthylique (nirvanol) est un hypnotique puissant mais non dépourvu d'inconvénients.

Ces inconvénients, qui résulteraient de la présence du noyau aromatique dans la molécule, seraient assez graves, d'après certains auteurs (Rosenthal, Michalke, Foegele, Mlle Jacob, Frebosse, Freud, etc.) (2).

Les accidents observés à la suite d'ingestions répétées de nirvanol seraient l'hyperthermie, le prurit, la cyanose avec gonflement des lèvres et bouflissure de la face, les éruptions morbilliformes ou scarlatiniformes, la céphalée, les vertiges, etc.

Malgré l'activité de cet agent thérapeutique, cependant le plus souvent toléré, son emploi ne s'est pas généralisé, sans doute à cause des troubles qu'il occasionne parfois.

Par comparaison avec ce qui se passe dans le cas des malonylurées et des homophtalimides, il nous a paru singulier que, dans la série des hydantoïnes, dont la structure est comparable à celle des hypnotiques, les dérivés alcoylés soient dépourvus des propriétés qui nous intéressent et soient inutilisables, comme on l'a prétendu.

Ne voyant pas, *a priori*, la raison de cette anomalie, nous avons préparé et étudié un certain nombre de dérivés de l'hydantoïne.

A cet effet, nous avons fait bouillir au bain-marie des quantités équimoléculaires de chloracétate d'éthyle et de cyanure de sodium en employant l'alcool absolu comme milieu de réaction. Le cyanacétate d'éthyle obtenu a été ensuite transformé en cyanacétamide par l'ammoniaque à 28° (2 mol.) que l'on a isolé par refroidissement à — 15°.

La dialcoylation de la cyanacétamide a été effectuée, selon la méthode habituelle, par chauffage avec les bromures ou iodures alcooliques, en présence de l'éthylate de sodium, et enfin la transformation en dialcoylhydantoïne s'est opérée de la façon suivante :

(1) M. Puyal et Mlle Montagne. Recherches sur les hypnotiques, *Bull. Soc. chim. de France*, 5 décembre 1920, p. 857.

(2) E. Gelma et A. Schwartz. Note sur un nouvel hypnotique. La phényléthylhydantoïne, *Paris Médical*, 25 février 1922, n° 162.

On introduit dans un ballon :

120 cc. d'eau de Javel
30 cc. de lessive de soude à 35 0/0
30 cc. d'eau

On ajoute :

11 gr. de dialcoylcyanacétamide

et on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes. Après refroidissement, on filtre et on précipite par l'acide chlorhydrique. On fait recristalliser dans l'alcool.

Nous avons préparé ainsi les corps suivants :

Ethylisobutylhydantoïne, aiguilles. peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, F. à 199°.

Propylisobutylhydantoïne, aiguilles F. à 173°.

Dilsobutylhydantoïne, aiguilles F. à 220°.

Dipropylbydantoïne (connue), aiguilles F. à 199°.

A l'exception du dérivé diisobutylique, tous les autres se sont montrés actifs et principalement la dipropylhydantoïne.

Voici d'ailleurs, à titre d'exemple, une expérience qui fait ressortir le pouvoir soporifique de cette substance tout en montrant sa faible toxicité.

On donne à un chien de 9 kgr., 2 grammes de dipropylhydantoïne dans du lait; 35 minutes après, il est somnolent, titube et une heure plus tard, il dort profondément. Son sommeil dure 26 h., puis il se réveille, fait un tour dans sa cage, essaie de boire et de manger mais sans grand succès, l'animal étant encore titubant. Il s'endort de nouveau pendant 18 heures puis reprend son entrain habituel et s'alimente normalement.

L'étude pharmacodynamique et clinique de cette substance se poursuit et les résultats qu'elle a déjà fournis semblent prouver que l'opinion antérieurement formulée relativement à l'activité hypnotique des alcoylhydantoïnes tiendrait à ce fait que les expérimentateurs ayant essayé ces composés ne s'étaient point adressé à des dérivés dont la condensation en carbone était suffisante.

N° 115. — Sur l'oxalate ferrique; application à la séparation du fer et du calcium, par M. J. BARLOT.

(31.5.1924.)

I

L'hydrate ferrique, pur, se dissout rapidement dans une solution aqueuse, concentrée, d'acide oxalique, en donnant une liqueur verte si l'acide est en excès. Le résultat est le même, quand on remplace l'acide oxalique par un oxalate soluble, à condition

d'ajouter, dans le liquide, un acide même faible, tel que l'acide acétique.

La solution ainsi obtenue présente, en général, les réactions caractéristiques de l'ion ferrique; en particulier l'addition d'ammoniaque détermine la formation immédiate d'un précipité brun d'hydrate ferrique. Ce précipité est beaucoup moins gélatineux que celui obtenu à partir des sels ferriques ordinaires; on peut le filtrer et le laver beaucoup plus facilement. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité bleu, une simple coloration si l'acide oxalique est en grand excès. Le sulfocyanate d'ammonium ne produit pas de coloration; ce dernier résultat n'est d'ailleurs pas surprenant. Beaucoup d'auteurs, en effet, considèrent que le sulfocyanate n'est pas un réactif spécifique des ions ferriques; on a déjà signalé que les réducteurs font disparaître la coloration rouge sang, et aussi que la dite coloration peut être obtenue, sans traces de fer, en milieu oxydant, par exemple avec un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique purs (1).

La solution verte, produit de l'action de l'acide oxalique sur l'hydrate ferrique, se décompose spontanément au bout de quelques heures. La lumière accélère notablement cette décomposition. Il se dégage des bulles gazeuses de CO^2, facile à identifier par son action sur l'eau de baryte, et par l'examen du précipité produit dans ce réactif. En même temps, il se dépose peu à peu des lamelles jaunes d'or, cristallisées, probablement monocliniques; elles sont constituées par de l'oxalate ferreux à $2H^2O$, ainsi que le montre l'analyse. Voici, par exemple, les résultats du dosage du fer, à l'état d'oxyde sec, Fe^2O^3 :

	0/0
Théorie, pour $C^2O^4Fe, 2H^2O$; Fe^2O^3.......	44.38
Trouvé..................................	44.30

C'est sans doute un précipité de ce genre qui a été décrit par certains auteurs comme étant l'oxalate ferrique. C'est ainsi que dans le dictionnaire de Würtz (2), l'oxalate ferrique est mentionné comme étant une « poudre jaune, obtenue par action de l'hydrate ferrique en excès sur l'acide oxalique ».

Il était donc intéressant d'étudier la solution verte avant sa décomposition totale, pour essayer d'en isoler un composé défini : nous avons réussi à préparer ainsi l'oxalate ferrique pur. Nous avons opéré comme suit. La solution d'hydrate ferrique dans l'acide oxalique n'a pas une couleur invariable; cette couleur change, selon que la quantité d'acide oxalique est plus ou moins grande : verte, quand celui-ci est en excès, elle est de plus en plus jaune, quand l'acide est en quantité moins considérable. De l'hydrate ferrique, précipité d'une solution de chlorure par l'ammoniaque, et purifié par de nombreux lavages à l'eau bouillante, est placé sur un entonnoir muni d'un filtre. On l'arrose, à froid, avec une solu-

(1) BESNOU, *Journ. Ph.* (3), t. 22, p. 161; E. W. DAVY, *Phil. Mag.* (4), t. 30, p. 228; G. MAGNANINI, *Rind. Att. R. Ac. Lincei*, 1891, t. 1, p. 104.
(2) *Dictionnaire*, t. 2, 1re partie, p. 677.

tion saturée d'acide oxalique, ou mieux avec de l'eau pure, mais après avoir répandu à la surface du précipité ferrique des cristaux d'acide oxalique. Le second procédé donne immediatement une solution plus concentrée. Une certaine quantité d'hydrate ferrique se dissout, et le liquide qui passe à travers le filtre est coloré en vert émeraude; on le recueille, et on le fait de nouveau passer sur le filtre jusqu'à ce que l'hydrate ne se dissolve plus. La solution, d abord verte, est devenue jaune, puis jaune d'or très foncé. Elle renferme des ions $\overset{+++}{Fe}$ et des ions $\overset{--}{C^2O^4}$. Si on en fait l'analyse, on trouve que le rapport $\frac{C^2O^4}{Fe}$ a une valeur sensiblement constante, égale à 2,32; le même rapport, calcalé pour l'oxalate ferrique, d'après la formule $(C^2O^2)^3Fe^3$, donne une valeur de 2,36.

On ne peut songer à préparer l'oxalate ferrique par évaporation à chaud, car, sous l'influence d'une forte élévation de température, la solution jaune subit une décomposition; il reste de l'oxalate ferreux insoluble, et CO^2 se dégage abondamment.

Par dessiccation à froid, sur l'acide sulfurique concentré, à la pression ordinaire, la solution abandonne un corps transparent, jaune verdâtre, paraissant amorphe. L'analyse quantitative montre que l'on doit attribuer à ce corps la formule d'un oxalate ferrique normal, avec quatre molécules d'eau.

	0/0
Dosage du fer, à l'état de Fe^2O^3; trouvé	35,2
Théorie, pour $(C^2O^4)^3Fe^2,4H^2O$	35,6
Dosage de l'acide oxalique, évalué en C^2O^4 ; trouvé	58,5
Théorie, pour $(C^2O^4)^3Fe^2,4H^2O$	58,9 (1).

L'oxalate ferrique est très soluble à froid dans l'eau, en donnant une solution jaune; il se dissout en vert dans une solution d'acide oxalique. Sa solution aqueuse pure se conserve plusieurs jours sans altération; la présence d'acide oxalique libre diminue un peu cette stabilité : il se dégage alors du gaz carbonique, et il se forme un dépôt d'oxalate ferreux cristallisé.

L'oxalate ferrique peut donner des sels doubles stables, avec un certain nombre d'autres oxalates, par exemple avec l'oxalate d'ammonium et celui de calcium. Ce dernier est particulièrement intéressant, car, en présence d'acide acétique et d'oxalate d'ammonium, il est complètement décomposé à froid. L'oxalate de calcium reste seul inattaqué, tandis que le fer passe tout entier dans la solution.

C'est cette remarque qui nous a permis d'arriver à une modification intéressante de la méthode ordinairement employée, pour la séparation quantitative du fer et du calcium.

(1) On trouve dans les travaux de Lemoine, l'indication d'une formule identique, en équivalents, Fe^2O^3, $3C^2O^3$, 4HO, mais sans que la préparation de ce composé soit décrite, (*C. R.*, 24 avril et 1er mai 1893, t. 116).

II

Il est d'usage, dans les analyses industrielles des calcaires ou des terres en général, de doser le fer et l'aluminium par précipitation à l'aide de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium, après peroxydation par l'acide nitrique. Le calcium et le magnésium sont déterminés sur la liqueur qui reste, après l'élimination des hydrates de fer et d'aluminium. Cette façon de procéder présente de sérieux inconvénients ; malgré les précautions que l'on peut prendre, le précipité d'hydrate ferrique entraîne toujours avec lui une certaine quantité de carbonate de calcium. En effet, d'une part, le calcium est généralement en grand excès par rapport au fer, d'autre part, la précipitation par l'ammoniaque demande un certain temps pour être complète. On laisse le précipité de fer et d'alumine se rassembler, en présence d'un excès d'ammoniaque sur lequel le gaz carbonique, contenu dans l'atmosphère du laboratoire, réagit; il se forme une petite quantité de carbonate d'ammonium, et par suite un peu de carbonate de calcium. Il est facile de se rendre compte de cet entraînement du calcium, et, souvent, une simple gouttelette d'acide chlorhydrique, mise en contact avec le précipité d'oxyde de fer et d'alumine, suffit à produire une effervescence notable.

Au lieu d'opérer ainsi, comme le veut la méthode classique, il est beaucoup plus exact de précipiter d'abord le calcium, en laissant le fer et l'aluminium en solution. L'oxalate d'aluminium est soluble dans l'acide acétique; l'oxalate ferrico-calcique est décomposé par l'acide acétique en présence d'oxalate d'ammonium ; il se forme un oxalate double de fer et d'ammonium, soluble en vert ; le précipité restant ne renferme que le calcium, et le renferme tout entier. Pratiquement, l'opération est très simple à réaliser ; on a en général, une solution chlorhydrique renfermant l'aluminium, le fer, le calcium et le magnésium; après peroxydation du fer par l'acide nitrique, on neutralise aussi exactement que possible par l'ammoniaque; on ajoute quelques gouttes de chlorure d'ammonium. Il se produit un précipité renfermant de l'aluminium, du fer et du calcium, et coloré en brun jaune. La coloration est d'autant plus foncée que la teneur en fer est plus grande. On ajoute enfin de l'acide acétique, jusqu'à ce que le précipité soit devenu parfaitement blanc; l'oxalate de calcium se rassemble rapidement; la liqueur surnageante est colorée en vert plus ou moins jaunâtre. On recueille le précipité d'oxalate, et on dose le calcium, soit gravimétriquement après calcination, soit de préférence par volumétrie avec le permanganate de potassium décinormal.

Dans le filtrat le fer et l'aluminium sont précipités par l'ammoniaque, à 80-90°; le mélange des deux hydrates n'est pas gélatineux, comme d'ordinaire, mais pulvérulent. Il est recueilli et dosé par les méthodes ordinaires. Le magnésium, resté dans la liqueur, est précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien sans précautions spéciales.

Des essais ont été réalisés avec des liqueurs renfermant des quantités très variables de fer, d'aluminium et de calcium; dans

tous les cas, la séparation du calcium par notre méthode a été très exacte. Voici, à titre d'indication, quelques résultats, parmi les plus typiques.

Teneurs des mélanges preparés			Résultats obtenus
Ca 0/0	Fe 0/0	Al 0/0	Ca 0/0
0.26	0.33	0	0.26
0.228	0.28	0.21	0.227
0.106	0.66	0.50	0.104

N° 116. — Appareil à anode rotative pour l'analyse électrolytique rapide ; par M. BERTIAUX.

(10.5.1924.)

Avant d'exposer le nouvel appareil que nous avons mis au point, nous avons pensé qu'il serait intéressant de passer rapidement en revue les différents appareils d'électrolyse qui ont servi, jusqu'à l'heure actuelle, à l'analyse des métaux.

Nous distinguerons parmi ceux-ci, 2 types d'appareils, selon qu'ils sont appelés à donner des résultats plus ou moins rapides.

A. — *Appareils à électrolyse ordinaire.*

Parmi ces appareils les uns possèdent une électrode qui fait fonction de récipient pour l'électrolyte, les autres ont leurs deux électrodes immergées au sein de l'électrolyte.

1° *Appareils dont l'une des électrodes fait fonction de récipient.*

Ces appareils dont les principaux sont ceux de Classen, de Riban, de Herpin et de Riche, sont les premiers qui aient servi à l'analyse électrolytique; ils ne sont presque plus employés à l'heure actuelle, la capacité limitée des électrodes récipients constituant une grosse difficulté, étant donné le prix actuel du platine ; de plus, toute la surface des appareils n'est pas utilisée pendant l'électrolyse.

2° *Appareils dont les deux électrodes sont immergées au sein de l'électrolyse.*

L'avantage de ces appareils est d'avoir toute leur surface utilisée pendant l'électrolyse; nous verrons par la suite que cette utilisation est plus ou moins complète suivant la forme des appareils préconisés.

Parmi ces appareils nous citerons ceux de Luckow, de Hollard et de Bertiaux.

L'appareil de Luckow, le premier en date, est bien connu ; il est constitué d'une part, par une spirale en fil de platine, de forme spéciale et, d'autre part, par un tronc de cône en feuille de platine; un fil de platine est fixé à la partie supérieure du tronc de cône ; il sert pour la suspension de l'électrode et pour le passage du courant.

L'appareil de Hollard (*fig.* 1) est constitué :

D'une part, par une spirale dans le genre de celle de Luckow, mais celle-ci est surmontée d'un second cercle éloigné du premier et fixé sur celui-ci par 3 montants.

D'autre part, par un cylindre en feuille de platine, évasé à sa partie supérieure; sur ce cylindre évasé est soudé un fil qui sert à la suspension de l'électrode et au passage du courant.

L'appareil de Hollard qui est un perfectionnement de l'appareil de Luckow, présente sur celui-ci de grands avantages; la surface extérieure du cylindre évasé est mieux utilisée et la diffusion au sein de l'électrolyte est augmentée, grâce à la forme spéciale donnée à la spirale.

Malgré les grands avantages qu'apportait l'appareil de Hollard, il laissait encore fort à désirer au point de vue de la rapidité de l'électrolyse et de la quantité de métal susceptible d'être déposé, la surface de cet appareil étant assez réduite.

Millot eut l'idée d'augmenter la surface des électrodes en remplaçant la capsule de l'appareil de Classen par un tambour de toile de platine. Dans son esprit il ne s'agissait que d'éliminer une grande quantité de plomb, à l'état de peroxyde, lors d'une analyse de plomb industriel, pour en doser plus commodément les impuretés.

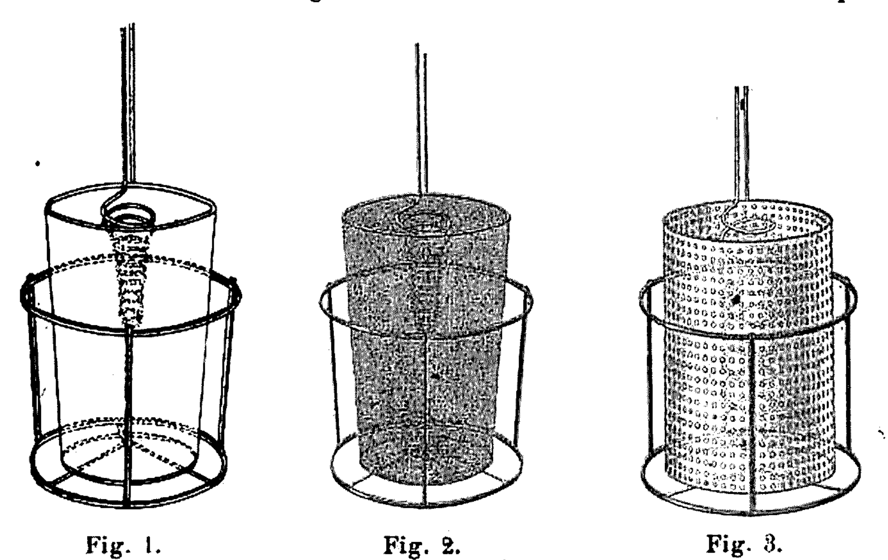


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Nous avons repris cette idée et l'avons appliquée au dosage électrolytique des métaux et du peroxyde de plomb, en remplaçant le cylindre évasé en feuille de platine de l'appareil de Hollard, par un cylindre évasé en toile de platine (*fig* 2).

La toile de platine, en augmentant la surface de cet appareil, ainsi que la diffusion au sein de l'électrolyte, peut recevoir une quantité de métal plus grande; l'électrolyse est plus rapide et plus régulière; les grandes quantités de peroxyde de plomb déposé ont permis d'en fixer avec exactitude le facteur analytique (1).

(1) Hollard, *C. R.*, du 18.4.1904 et *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 239.

La toile de platine présente cependant un inconvénient: il est impossible de souder convenablement les fils de la toile avec les cercles qui la renforcent aux deux extrémités du cylindre ; ces fils sont pour ainsi dire collés à chaud avec ces cercles et cette sorte de soudure ne présente pas une très grande solidité, si bien qu'on peut constater, à l'usage, de légères pertes de platine et une détérioration assez rapide de l'appareil. Pour éviter cet inconvénient nous avons remplacé la toile par une feuille perforée ; celle-ci offre une plus grande solidité et possède à un degré presque égal les caractéristiques de la toile, à condition que la perforation soit suffisante (*fig.* 3).

Pour faciliter le découpage de la feuille perforée, nous avons donné à cet appareil une forme cylindrique, tout en conservant le dispositif adopté pour la spirale de l'appareil de Hollard.

Les appareils utilisant la toile de platine ou la feuille de platine perforée, rendent de très grands services lorsqu'on n'est pas limité par la durée de l'électrolyse et par le nombre d'appareils ; c'est ainsi que nous déposons couramment en une nuit, 10 gr. de cuivre ou 10 gr. de plomb à l'état de peroxyde.

B. — *Appareils à électrolyse rapide.*

Le prix élevé du platine a fait rechercher une meilleure utilisation du platine immobilisé et des appareils ont été créés en vue de dosages très rapides; d'autre part, l'obtention rapide de résultats est une nécessité pour certaines industries.

On sait que la quantité de métal déposé au cours de l'électrolyse est fonction de l'intensité du courant qui traverse l'électrolyte. La première idée qui se soit présentée à l'esprit des spécialistes de l'analyse électrolytique, a été d'augmenter l'intensité du courant. Les résultats ainsi obtenus étaient encourageants mais une difficulté se présentait : la fin de l'électrolyse était toujours très lente, l'intensité du courant était mal utilisée et parfois l'électrolyte chauffait à tel point que le métal déposé se redissolvait.

La forme des appareils employés n'était pas indifférente ; les appareils à forte diffusion (appareils de Hollard avec toile, et de Bertiaux) étaient ceux qui donnaient les meilleurs résultats.

Il a été reconnu par la suite qu'en provoquant une agitation au sein de l'électrolyte, l'utilisation du courant était augmentée et qu'on pouvait déposer les métaux plus rapidement.

Les moyens préconisés pour provoquer cette agitation sont assez nombreux :

1° Agitation par barbotage de gaz;

2° Agitation par les gaz dégagés aux électrodes pendant l'électrolyse;

3° Agitation au moyen de l'action magnétique exercée par un solénoïde entourant le vase contenant l'électrolyte;

4° Agitation au moyen d'un agitateur mécanique;

5° Agitation au moyen d'une des électrodes tournant au sein de l'électrolyte.

1° *Agitation par barbotage de gaz.*

Ce procédé n'est pas très pratique à réaliser ; ou bien il nécessite un appareil très compliqué et construit de telle façon que le gaz utilisé (air, azote, oxygène, hydrogène ou acide carbonique) soit pour ainsi dire pulvérisé à sa sortie de l'ajutage et qu'il ait une direction perpendiculaire à l'axe des électrodes.

Franz Fischer, Cari Thièle et Emile Stecher (1) ont réalisé cette agitation par barbotage de l'hydrogène.

Si le barbotage se fait simplement au moyen d'un tube de verre plongeant dans l'électrolyte, il y a à craindre des pertes de l'électrolyte par projections ou par entraînement avec le gaz.

2° *Agitation par les gaz dégagés aux électrodes pendant l'électrolyse.*

La construction des appareils de Hollard avec toile, et de Bertiaux, permet une telle agitation; celle-ci est d'autant plus grande que l'intensité du courant est élevée. Malheureusement, l'intensité du courant est mal utilisée, surtout vers la fin de l'électrolyse et l'électrolyte s'échauffe considérablement.

Nous avons corrigé, en partie, ce défaut, en refroidissant l'électrolyte au moyen d'un courant d'air froid projeté sur le fond du vase contenant l'électrolyte.

MM. F. Fischer, Thièle et E. Steicher (2) ont utilisé les gaz dégagés au cours de l'électrolyse en opérant sous pression réduite, ce qui avait pour but, en augmentant le volume des gaz dégagés, de provoquer une agitation plus grande.

3° *Agitation produite par l'action magnétique exercée par un solénoïde entourant le vase contenant l'électrolyte.*

L'appareil de Francis C. Frary (3) qui utilise ce principe, ne donne pas une agitation suffisante; cet appareil, entourant l'électrolyte, empêche celui-ci de se refroidir et lui communique parfois son propre échauffement, ce qui présente souvent un grand inconvénient.

4° *Agitation au moyen d'un agitateur mécanique.*

L'inconvénient de ce procédé est de nécessiter un agitateur construit avec une matière inattaquable par les réactifs constituant l'électrolyte; il peut être en verre ou en porcelaine, mais dans ce cas, il est assez fragile.

Fischer utilise ce procédé avec deux électrodes fixes et concentriques ; l'agitation est produite par un agitateur de verre.

5° *Agitation au moyen d'une électrode tournant au sein de l'électrolyte.*

Ce procédé présente plusieurs avantages :

1° L'électrode centrale sert d'agitateur mécanique ;

2° L'agitation peut être énergique ;

3° Les gaz dégagés au cours de l'électrolyse à l'électrode rotative étant lancés à travers l'électrolyte, viennent s'échapper à la surface (sauf en présence d'une grande quantité de plomb);

(1) *Zeit. Elektr.*, 1911, t. 17, p. 905-906.
(2) *Zeit. Elektr.*, 1911, t. 17, p. 905-908.
(3) *Zeit. Elektr.*, 1913, p. 308 et *Zeit. angew. Ch*, 1897-99, t. 20.

4° Les gaz dégagés, au lieu de monter verticalement dans l'électrolyte, avant de s'échapper, sont projetés contre les parois internes du vase et s'échappent aux endroits où la protection (par 2 demi-verres de montre) de l'électrolyte contre les projections est la plus efficace.

Forme de l'électrode rotative.

La forme de cette électrode peut avoir une grande importance pour les résultats à obtenir.

Si cette électrode est fixée au pôle positif de la source d'électricité (anode) elle doit être susceptible de recevoir des dépôts d'oxydes (oxyde de plomb, etc...).

Si au contraire elle est fixée au pôle négatif de la source d'électricité (cathode) elle doit être susceptible de recevoir des dépôts métalliques compacts et d'une épaisseur uniforme.

L'électrode rotative de MM. Kling et Lassieur est celle qui est la mieux connue ; c'est une anode formée d'une pale en platine, de forme spéciale, destinée à produire une agitation énergique de l'électrolyte; la cathode est constituée par un cylindre en toile de platine portant 2 tiges support.

Les auteurs recommandent de toujours effectuer les dépôts sur la toile de platine, ce qui oblige à inverser les pôles dans le cas où la précipitation se fait à l'anode; ce qui revient à dire que l'électrode rotative sert tantôt d'anode, tantôt de cathode.

Cette électrode rotative agite bien l'électrolyte, mais elle a l'inconvénient de n'avoir qu'une petite surface qui ne peut se prêter au dépôt de quantités importantes de peroxyde de plomb.

Cependant, lorsqu'au cours de l'électrolyse ils ont à séparer cuivre et plomb en même temps, les auteurs reçoivent le peroxyde de plomb sur cette électrode rotative.

Au cours de nombreux essais de dosages simultanés de cuivre et de plomb faits avec cet appareil, nous avons remarqué que les résultats en plomb étaient trop faibles ; cela tient à deux causes principales : la première, nous l'avons déjà signalée, c'est le peu de surface de l'anode; la seconde, c'est que le dépôt de peroxyde de plomb se fait surtout sur les bords de l'anode les plus rapprochés de la cathode; ce fait prouve que la petite surface de l'anode est encore mal utilisée.

Nous avons remarqué que les conditions les plus favorables pour l'électrolyse nécessitaient deux électrodes concentriques.

Sand (1) a préconisé des électrodes concentriques, mais celles-ci nous paraissent compliquées.

MM. Kling et Lassieur ont présenté en 1920 (2), un appareil à électrode rotative basé sur ce même principe ; l'anode rotative était constituée par un cylindre en toile de platine.

Nous ignorons la raison qui leur a fait abandonner cet appareil.

(1) *Journ. chem. Soc.*, 1907, Trans. I, p. 385.
(2) Chimie et Industrie, vol. 4, n° 4, octobre 1920.

Appareil à électrode rotative de Bertiaux.

Cet appareil est constitué :

1° Par une électrode rotative qui sert d'anode. Celle-ci est formée par un cylindre en feuille de platine perforée, renforcé à ses deux extrémités par un demi-jonc; la tige de support se trouve dans l'axe du cylindre perforé; elle est raccordée aux deux extrémités de

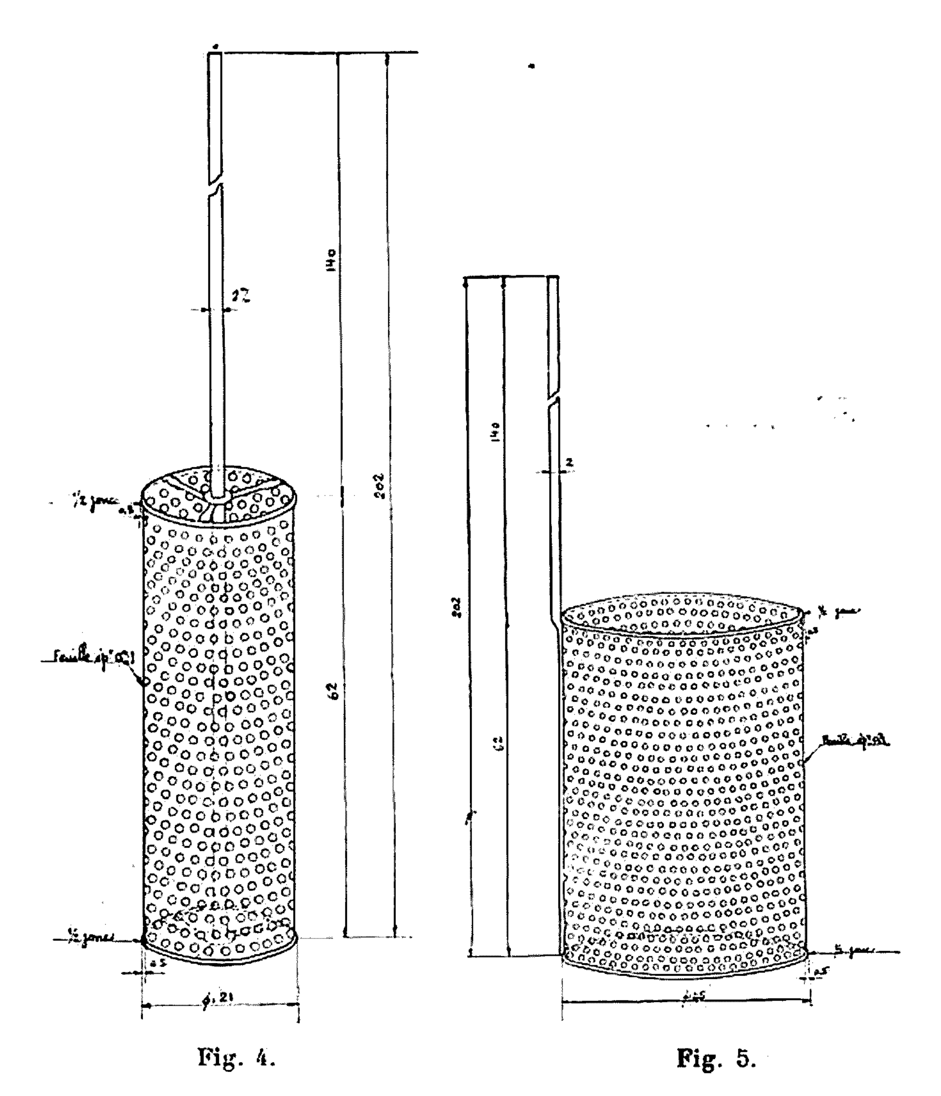


Fig. 4. Fig. 5.

celui-ci par 3 fils de platine qui sont soudés (1) et fixés de telle façon qu'ils partagent les cercles formant les bases du cylindre perforé en 3 parties égales (*fig.* 4).

2° Par une électrode fixe (*fig.* 5) qui sert de cathode. Sa forme est celle d'un cylindre ; elle est en feuille de platine perforée renforcée

(1) Soudure et autogène.

à ses deux extrémités par un demi-jonc. La tige de support est aplatie sur toute la hauteur du cylindre et soudée à celui-ci.

Dimensions des électrodes.

	Electrode rotative		Electrode fixe	
Hauteur totale de la tige support.....	202	mm.	202	mm.
Diamètre de la tige support..........	2	—	2	—
Hauteur du cylindre perforé..........	62	—	62	—
Diamètre du cylindre perforé.........	21	—	45	
Epaisseur de la feuille perforée.......	0,1	—	0,1	—
Poids de l'électrode (approximatif) ...	20^{gr},5		26^{gr},5	

Ces électrodes sont en platine iridié (à 10 0/0 d'iridium) (1).

L'électrode rotative produit l'agitation de l'électrolyte par frottement sur celui-ci. Elle sert exclusivement d'anode ; de ce fait, le platine n'a pas tendance à se désagréger.

Elle est à grande surface, ce qui permet le dépôt de peroxyde de plomb en grande quantité.

Elle est très robuste ; sa construction spéciale fait que le courant est bien réparti sur la surface de la feuille perforée.

Les tiges des électrodes sont suffisamment longues pour permettre l'emploi de vases très hauts qui conviennent tout particulièrement pour l'attaque des métaux et aussi pour arrêter les projections qui se produisent au cours de l'électrolyse; les tiges support sont d'un diamètre suffisant pour permettre l'emploi de fortes intensités ; elles laissent passer 10 ampères sans échauffement.

La cathode peut recevoir de grandes quantités de métal.

Il est donc possible de déposer simultanément le cuivre à la cathode et le plomb à l'anode, à l'état de peroxyde, dans les alliages de cuivre riches en plomb (laitons plombeux et bronzes) et cela dans un temps très court, tout en opérant sur une quantité importante de matière (5 gr. et plus) de façon à obtenir une grande précision. Le dosage du cuivre, dans un cuivre industriel, présente toujours une certaine importance ; il faut opérer sur 10 gr. de matière pour obtenir un résultat précis; notre appareil permet de doser le cuivre dans les conditions indiquées en 1 heure environ : les eaux-mères provenant de l'électrolyse du cuivre sont utilisées comme d'habitude pour le dosage des impuretés.

Avec cet appareil, nous pouvons séparer à l'anode, à l'état de peroxyde, 10 gr. de plomb en moins d'une heure, ce qui permet d'éliminer très rapidement le plomb, afin de doser les impuretés lors de l'analyse du plomb industriel (2).

La grande surface de l'anode peut avoir une action favorable lorsqu'on électrolyse les métaux en présence de certaines impuretés ;

(1) Elles sont construites par le département du platine de la Cie française des métaux.

(2) Le peroxyde de plomb ainsi déposé ne peut cependant pas être pesé.

l'électrolyte peut dissoudre plus facilement l'oxygène anodique et oxyder ces impuretés; celles-ci ne sont plus susceptibles de se déposer à l'état métallique (arsenic).

Deux apppareils de plus petites dimensions sont à l'étude (moyen et petit modèles). Leurs poids respectifs sont de 25g,5 (anode rotative 10g,5, cathode fixe 15 gr.) et de 15g,1 (anode rotative 5g,8; cathode fixe 9gr,3).

Ces deux derniers modèles d'électrodes permettent l'emploi de courants de 7 et 5 ampères sans échauffement.

Il va sans dire que dans ces 3 modèles d'appareils, la feuille de platine perforée peut être remplacée par de la toile de platine (1): les poids de ceux-ci seraient sensiblement les mêmes que ceux des appareils eu feuille perforée.

Dispositif pour l'électrolyse rapide.

Le dispositif employé (*fig.* 5) peut avoir une très grande importance sur les résultats obtenus par électrolyse rapide.

Ce dispositif doit être construit de telle façon qu'il contienne le moins possible de pièces métalliques ou tout au moins, celles-ci doivent être placées à l'abri des vapeurs provenant de l'électrolyte. Sans cette précaution, ces pièces métalliques ne tarderaient pas à s'oxyder, et à laisser choir, dans l'électrolyte, des poussières qui fausseraient les résultats des analyses.

La simplicité de ce dispositif présente un grand intérêt lorsqu'on a un certain nombre de postes à installer; il doit occuper le moins de place possible, c'est-à-dire que son encombrement doit être minimum.

Le dispositif que nous avons étudié possède un moteur électrique 1/8 HP; il est à réducteur de vitesse et à prise directe, c'est-à-dire que l'électrode rotative est fixée par un mandrin à la partie inférieure de son axe. Il ne nécessite aucune résistance; son encombrement est à peu de chose près égal à celui du moteur. Le moteur est fixé sur un support, lequel renferme un agencement spécial pour l'arrivée du courant aux électrodes, ce support est maintenu sur une tablette en chêne au moyen de vis.

L'ensemble du dispositif est enfermé dans une caisse en bois dont la partie supérieure est mobile, autour d'une charnière, et forme couvercle; les seules parties métalliques qui se trouvent à nu et placées au-dessus des électrodes sont les porte-mandrin et mandrins; ceux-ci sont en argent massif, c'est-à-dire en métal peu oxydable (2); le porte-mandrin négatif est raccordé à travers la planchette supportant le dispositif, à une tige filetée en laiton, garnie d'une borne en laiton au moyen de laquelle est relié le fil correspondant au pôle négatif des accumulateurs; le porte-mandrin

(1) Nous avons signalé plus haut les inconvénients de la toile de platine.

(2) Il faut cependant toujours les maintenir dans un grand état de propreté.

positif est fixé directement sur l'arbre du moteur préalablement fileté. Des joints étanches empêchent la chute de poussières métal-

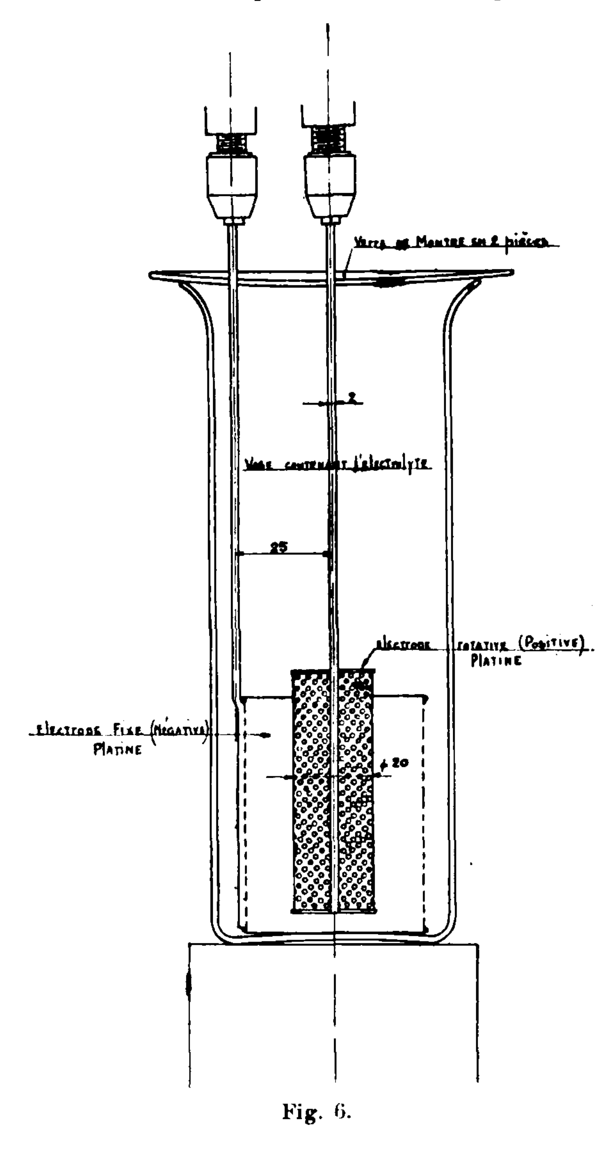


Fig. 6.

liques au travers les trous de la tablette par lesquels passent les porte-mandrin.

La planchette supportant le dispositif est fixée sur deux consoles en bois ; celles-ci peuvent être scellées dans un mur ou bien encore supportées par des montants en bois fixés sur la table au moyen d'une traverse.

L'encombrement du dispositif est si faible que l'installation d'un groupe pour 4 appareils d'électrolyse rapide ne nécessite qu'une surface de 600 × 850 mm. ou bien encore 425 × 1200 mm. La hauteur totale de l'ensemble, au-dessus de la table d'électrolyse, est d'environ 750 mm.

Ce dispositif peut être installé sur les ponts d'électrolyse ordinaires (1) en supprimant simplement les planchettes supportant les bornes.

Le moteur électrique pourrait être remplacé par une petite turbine à air, laquelle serait susceptible de réduire l'encombrement du dispositif.

(Laboratoire central des usines de la Compagnie Française des métaux.)

N° 117. — L'amidure de sodium employé comme agent de déshydratation. — Préparation de l'indol, du méthyl-indol et de ses homologues; par M. A. VERLEY.

(15.6.1924.)

Depuis quelques années, on a signalé l'emploi de l'amidure de sodium comme réactif de choix dans une foule d'opérations de condensation, de substitution, de déchlorhydratation et même de dédoublement comme l'a établi M. Haller au cours de ses belles recherches sur les cétones sodées; l'amidure, dans ce dernier cas, déterminant la rupture de la molécule lorsque la cétone est empêchée de prendre la forme énolique par suite de la liaison du groupe CO avec deux carbones tertiaires.

Le but de la présente communication est de présenter un cas intéressant où l'amidure agit comme un excellent agent de déshydratation à l'exclusion de tout autre.

Si on envisage la formule de l'acétyl-orthotoluidine (I) il semble

$$C_6H_4\begin{cases}CH^3\\AzH\text{-}CO\text{-}CH^3\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH\text{-}\\AzH\end{cases}\!\!>C\text{-}CH^3$$

(I) (II)

que par l'enlèvement d'une molécule d'eau on doit aboutir aisément à la formation du (2)-méthyl-indol (II).

En fait, l'action des déshydratants usuels, anhydride phosphorique, chlorure de zinc, chlorure d'aluminium, donne des résultats absolument négatifs. Un essai de déshydratation catalytique par le passage des vapeurs d'acétyltoluidine sur la thorine chauffée à 450°, n'a même pas permis de déceler l'odeur si caractéristique du méthyl-indol.

Par contre, l'amidure de sodium conduit au résultat cherché, de façon très nette, à condition d'en employer un excès suffisant.

(1) Voir A. Hollard et L. Bertiaux. Analyse des métaux par électrolyse, 3e édition, p. 48.

Dans un appareil en métal, on introduit un mélange de : une partie d'acétylorthotoluidine et de deux parties et demi d'amidure de sodium grossièrement concassé. On chauffe avec précaution et lorsque le mélange commence à fondre, il se produit une réaction vive avec un abondant dégagement de AzH^3. Dans cette première phase de l'opération, il se produit le dérivé sodé de l'acétyltoluidine. On élève ensuite la température de la masse semi-liquide jusqu'à 250° et on prolonge la durée de la chauffe jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac ait à peu près cessé.

On laisse alors refroidir, puis on reprend par l'eau le produit de la réaction et on entraîne à l'aide d'un courant de vapeur. L'huile recueillie, rectifiée dans le vide, se scinde en deux portions, l'une constituée par de l'orthotoluidine régénérée, l'autre par le méthylindol, qui cristallise immédiatement. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, il fond à 59°.

La formation de l'orthotoluidine s'explique aisément du fait que la soude formée par l'action déshydratante de l'amidure saponifie la quantité correspondante d'acétyltoluidine contenue dans le mélange.

Les rendements sont satisfaisants puisqu'on obtient 725 gr. de méthylindol par kilog d'orthotoluidine consommée.

La même méthode appliquée aux homologues supérieurs de l'acétyltoluidine, donne les homologues du (2)-méthyl-indol que je décrirai dans une prochaine communication.

On peut également obtenir l'indol en partant de l'homologue inférieur, c'est-à-dire de la formyl-ortho-toluidine :

$$C_6H_4\begin{cases}CH^3\\AzH\text{-}COH\end{cases} - H^2O = C_6H_4\begin{cases}CH\\AzH\end{cases}\!\!>CH$$

Formyl-toluidine. Indol.

mais, ici, la réaction est tellement brutale qu'elle donne lieu généralement à des explosions, même en opérant sur de petites quantités. Mais si on prend la précaution de délayer la masse à l'aide d'une matière inerte, sable ou kieselguhr, et d'y ajouter en même temps un solvant lourd, on peut modérer suffisamment la réaction pour la rendre applicable.

Travail fait au Laboratoire
des Etablissements Verley (Ile-Saint-Denis, Seine).

LA MICRO-ANALYSE ORGANIQUE QUANTITATIVE

Conférence faite devant la Section Strasbourg-Mulhouse de la Société chimique de France le 5 juin 1924.

PAR

le Dr Maurice NICLOUX

Professeur à la Faculté de Médecine de Strasbourg.

I. — Historique.

Lorsque M. le Professeur Ch. Moureu, Président de la Société chimique de France, m'a demandé de faire cette conférence devant la Section Strasbourg-Mulhouse, j'ai accepté immédiatement. J'ai ensuite exprimé le désir qu'elle ait lieu, ici, à l'Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg que j'ai le très grand honneur de diriger. Vous avez bien voulu souscrire à ce désir et je vous eu remercie. Au surplus vous en connaissez la raison : j'ai tenu à ce que vous puissiez voir installé, je dirai même en fonctionnement, un centre de micro-analyse, le seul qui, à ma connaissance, existe actuellement en France. Ce centre est en vérité fort modeste mais il prendra, j'en suis convaincu, un essor certain le jour où, convenablement aménagé, j'y pourrai organiser un enseignement méthodique et recevoir à ce moment sans difficulté, dix ou douze travailleurs désireux de s'initier aux méthodes et aux techniques micro-analytiques. Diffuser la micro-analyse, encore peu connue dans notre pays, mais dont l'utilité s'impose pour ainsi dire chaque jour davantage, tel est le but que je me suis fixé; j'y consacrerai tous mes efforts: j'ajoute que, si l'aide matérielle indispensable que j'ai sollicitée m'est accordée, je ne doute pas de l'atteindre pleinement.

Ceci dit qu'est-ce que la micro-analyse et quelle est son origine?

La micro-analyse organique a pour but comme son nom l'indique de pratiquer une analyse sur une petite quantité de substance, en général, de l'ordre du milligramme. Elle a pris naissance en Autriche, en deux étapes pourrait-on dire, parfaitement limitées dans le temps et dans les résultats.

Jusqu'en 1910, c'est Emich, professeur à « la Technische Hochschule » de Graz, qui par des techniques parfaitement étudiées

montre la possibilité de manipuler de petites quantités de substances; j'entends par là qu'avec un outillage qu'il crée de toutes pièces, il donne le moyen de filtrer, de faire cristalliser, de distiller, et en général de pratiquer toute manipulation de chimie, *sans perte*, même en opérant sur quelques milligrammes de matière, quelquefois beaucoup moins; dans certains cas ces opérations peuvent même aboutir à un véritable dosage.

Rien n'est plus instructif à cet égard que de lire l'ouvrage très intéressant *Mikrochemisches Praktikum* (1) que vient de publier cet auteur et qui fait suite à l'ouvrage plus ancien : *Lehrbuch der Mikrochemie* (2).

Et voici qu'en 1910 « au moment précis où, comme le dit Pregl lui-même, Emich en présentant toute une série de méthodes de dosages de corps inorganiques, montrait la possibilité de travailler sur de petites quantités de matière et les avantages qui en résultent », Pregl à son tour aborde un autre problème complètement différent : celui de la micro-analyse organique élémentaire et dès l'origine il lui impose la nécessité inéluctable d'être quantitative.

« Pendant l'été 1910, dit-il, j'étais arrivé au cours d'une recherche particulièrement longue, à isoler un produit de dégradation que l'on ne pouvait obtenir à cette époque, qu'en quantité extrêmement faible; je me trouvais donc dans l'alternative suivante : ou continuer cette recherche en partant cette fois d'une quantité extraordinairement grande de matière première, ou perfectionner l'analyse quantitative organique de telle sorte que les analyses, même faites sur de très petites quantités de matière, soient suffisamment exactes pour permettre d'établir une formule en toute certitude, et la nécessité m'apparut de mettre tout d'abord au point une méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène et une méthode volumétrique de dosage de l'azote » (3).

Le problème aussi nettement posé, on voit très bien, sans qu'il soit nécessaire d'insister, les difficultés considérables que Pregl a eu à surmonter pour arriver à sa solution définitive : balance à faire construire, appareillage à établir, techniques à imaginer, puis à *vérifier*, et nous savons ici, mes collaborateurs et moi-même, ce que ce dernier et simple mot signifie : c'est l'expérimentation longue, ingrate, complexe, décevante quelquefois, fastidieuse toujours, où le calcul de l'erreur relative, qui termine des manipulations par dizaines de fois répétées, vient constamment rappeler que le dur labeur n'a pas encore sa sanction dans une technique irréprochable; et que, si maintes causes d'erreur ont été éliminées, logiquement, lentement, sûrement, il en existe encore au moins une, obscure, insaisissable, qui compromet le résultat attendu, véritable rocher de Sisyphe dont l'opiniâtreté et l'ingéniosité de l'expérimentateur peuvent seules avoir raison.

(1) Fr. Emich, *Mikrochemisches Praktikum*, 1 vol. in-8°, 174 p., 77 fig., 1924, Bergmann, München.

(2) Fr. Emich, *Lehrbuch der Mikrochemie*, 1 vol. in-8°, 212 p., 30 fig., 1911, Bergmann, Wiesbaden.

(3) *In* Pregl, *Die quantitative organische Mikroanalyse*. (Voir plus bas)

Ce fut, sans nul doute, le lot de Pregl durant plusieurs années et en 1913, enfin, à la réunion de Physique de Vienne il pouvait « exposer à grands traits dans une communication les principes fondamentaux de la micro-analyse organique et les résultats obtenus à cette date » (1).

La suite vous la connaissez sans doute.

En 1917, parait la première édition de l'ouvrage de Pregl « *Die quantitative organische Mikroanalyse* », l'ouvrage est rapidement épuisé ; une seconde édition voit le jour en 1922 et, l'anuée suivante, Pregl reçoit de l'Académie des Sciences de Stockholm le prix Nobel pour la Chimie.

Tel est l'historique de la micro-analyse organique quantitative.

Qu'il me soit permis pour terminer de mentionner très brièvement ce que nous avons fait à l'Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg.

J'y avais trouvé, en en prenant possession, parmi un ensemble d'appareils et instruments qui constituaient la majeure partie du matériel micro-analytique, la balance de Kuhlmann de Hambourg sur laquelle je reviendrai dans un instant. En nous aidant de l'ouvrage de Pregl, qni figurait dans la bibliothèque, mon préparateur G. Welter et moi, nous nous mîmes à l'œuvre et nous pûmes en peu de temps nous initier aux techniques de la micro-analyse. Les premiers résultats que nous attendions, nous pouvons l'avouer, avec un certain scepticisme, nous surprirent au contraire par leur exactitude, et l'étude chaque jour plus étendue de la micro-analyse, fit que, finalement, nous en devînmes des partisans absolument convaincus. Il n'y eut alors plus le moindre doute pour nous, que Pregl avait mis entre les mains du chimiste un nouvel et remarquable instrument de travail, et qu'il serait utile, voire nécessaire, de le faire connaître à nos compatriotes. Pour leur éviter, et le temps perdu et les difficultés auxquelles nous nous étions nous-mêmes heurtés, il fallait :

1° Posséder une traduction française de l'ouvrage de Pregl ;

2° Pouvoir se procurer l'outillage nécessaire à la pratique de la micro-analyse ;

3° Faire construire une micro-balance (2).

Mon préparateur à cette époque, G. Welter, dont je ne saurais vraiment trop louer l'activité, mena à bien et rapidement la traduction de l'ouvrage de Pregl « *Die quantitative organische Mikroanalyse* » (3), a paru en octobre dernier.

(1) On trouvera un historique tout à fait détaillé de la question dans un excellent article de R. Cornubert : La micro-analyse quantitative. *Revue générale des Sciences*, 15 juillet 1920, n° 13, p. 442-445. Voir aussi de cet auteur un second article : La micro-analyse quantitative, *Revue générale des Sciences*, 15 avril 1922, n° 7, p. 198-204.

(2) La balance de Kuhlmann a été pratiquement impossible à se procurer en France depuis l'armistice.

(3) F. Pregl, *La Micro-Analyse organique quantitative*, traduction d'après la deuxième édition allemande par Georges Welter. (Préface du professeur Maurice Nicloux). 1 vol. in-8°, 223 p., 47 fig., 1923. « Les Presses universitaires », éditeur, Paris.

Par ailleurs, Welter, également, a fourni tous les éléments nécessaires à une firme française pour la construction de l'appareillage (1).

Restait la balance.

Le constructeur Longue, successeur de A. Collot, à Paris, voulut bien nous rendre visite à Strasbourg et de suite nous promit de mettre à l'étude une micro-balance apériodique pouvant, comme la balance de Kuhlmann, peser 20 grammes au millième de milligramme. Après plus de deux années d'un travail qui n'a pas été sans présenter de réelles difficultés, et au cours desquelles plusieurs modèles furent successivement construits puis abandonnés, C. Longue nous a tout dernièrement livré un des premiers spécimens de sa micro-balance apériodique qui répond à tous les desiderata du micro-analyste; j'en reparlerai dans un instant.

Ainsi rien ne s'oppose plus maintenant à la pratique de la micro-analyse en France; je consacrerai — comme je l'ai dit au début de cette conférence — tous mes efforts à sa diffusion. Puisse l'aide matérielle que j'ai sollicitée dans ce but, ne pas trop se faire attendre, c'est l'unique souhait que je formule en terminant cet historique (2).

II. — Les micro-balances.

Avant de parler des méthodes de Pregl, il nous faut étudier les micro-balances, et sans nous attarder à mentionner un très grand nombre d'appareils construits en vue d'une recherche particulière et pour lesquels en général la sensibilité était fort grande, parce que la charge maximum pouvait être fort petite (3), je vais décrire les balances micro-analytiques répondant à ces deux conditions nécessaires et suffisantes pour la pratique de la micro-analyse : avoir une portée de 20 gr. et une sensibilité de l'ordre du 1000e de milligramme.

A. — *Micro-balance de Kuhlmann.*

Nous la décrivons tout d'abord parce que c'est la première en date; elle ne présente d'ailleurs pas de particularité spéciale. Elle ne diffère d'une balance ordinaire de précision que par le soin

(1) Cet appareillage est construit par les Établissements Poulenc, frères, Paris.

(2) En étendant la conception de micro-analyse à toute tentative de dosage d'une petite quantité de substance déterminée on devrait faire figurer dans cet historique les noms d'un très grand nombre d'auteurs qui se sont occupés de ces points particuliers. C'est ce qu'a fait Cornubert dont on lira avec fruit les articles si documentés (Cornubert, *loc. cit.*). Je me permettrai toutefois d'ajouter à ces noms celui de Denigès. Denigès a rendu tant de services aux chimistes en général, et aux biologistes en particulier, en précisant les moyens d'identification micro-analytique d'un très grand nombre de substances minérales ou organiques, qu'on n'aurait garde de l'oublier.

(3) On en trouvera la nomenclature dans l'article de Cornubert : La Micro-analyse quantitative, *loc. cit.*

méticuleux qui a présidé à sa construction. Les deux plateaux sont placés aux extrémités d'un fléau de 70 millimètres de longueur, divisé de gauche à droite en 100 parties égales, sous forme d'encoches ou crans, au fond desquels prendra place le cava-

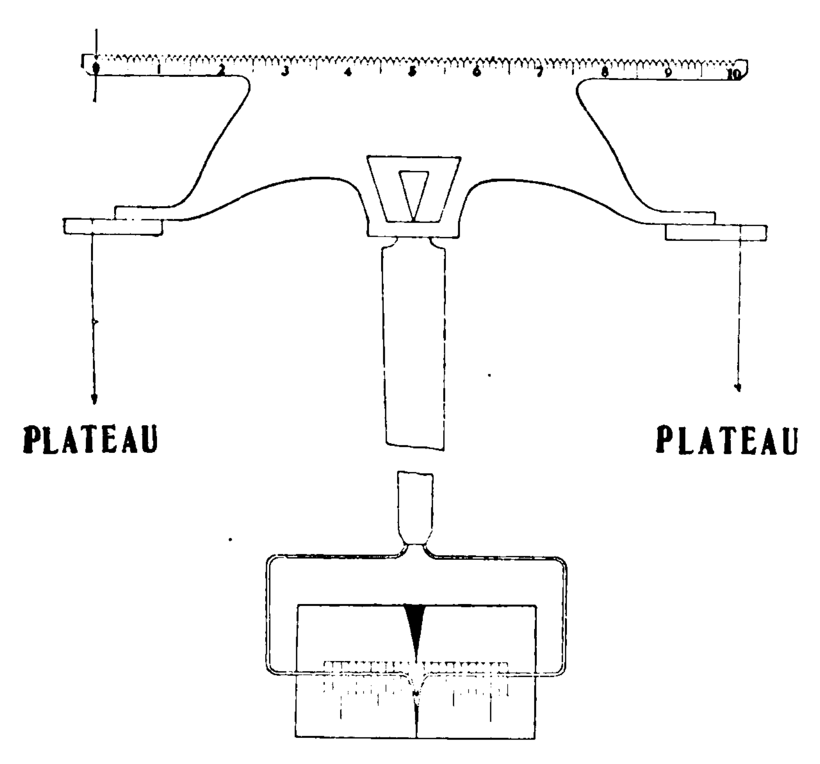


Fig. 1. — Le déplacement du cavalier de un cran vers la droite correspond à une surchage du plateau de droite de 1/10e de milligramme; à cette surcharge correspond, sur l'échelle inférieure, une différence d'élongation de 10 divisions. Une division représente donc 1/100e de milligramme, on en appréciera au jugé le dixième, soit : 1/1000e de milligramme.

lier qui pèse 5 milligrammes (*Fig.* 1). Chaque déplacement de ce cavalier d'une division à la suivante, correspond à une surcharge pour le plateau de droite de 0mgr.1, soit 10 mgr. pour les 100 divisions du fléau. Il s'ensuit qu'à un déplacement du cavalier de 10 crans correspond une variation dans la charge de 1 mgr.,

et que, par suite, les chiffres gravés sur le fléau, de gauche à droite, tous les 10 crans, expriment des milligrammes. C'est par la méthode des oscillations que l'on fixe le 100e puis le 1000e de milligramme. A cet effet l'extrémité de la grande aiguille médiane, solidaire du fléau et de ses oscillations, se déplace devant une échelle graduée dont l'image est grossie par un miroir. Pour une série d'élongations, six à sept, on lit la valeur de l'élongation de *gauche*, puis celle de *droite*, on les exprime chacune à l'aide de deux chiffres (le premier correspondant à la division de l'échelle graduée, le second au 10e de cette division, pris au jugé ; exemple : 5 divisions 4/10 se lira 54), puis on en fait la différence qui devient en général constante après les premières lectures que l'on rejette. Dans ces conditions, cette différence comptée positivement à droite, négativement à gauche, représente directement en millièmes de milligramme le nombre à ajouter à celui fourni par la position du cavalier sur le fléau. Il en est bien ainsi parce que la balance a été construite de telle sorte qu'un déplacement du cavalier sur le fléau de 1 cran, soit 0mgr,1, vers la droite ou vers la gauche, augmente ou diminue une différence déterminée des élongations de 100 unités, exprimées comme il est dit plus haut, exemple : 20 à gauche deviendront 80 à droite ; 30 à droite deviendront 70 à gauche. Ainsi donc, chacune de ces unités représente le 1/100e du 1/10e de milligramme, soit le 1/1000e de milligrame (1).

La balance, robuste, est d'une fidélité parfaite, les pesées de petites masses, comme celle d'une nacelle de platine, diffèrent rarement de plus de 0mgr,002 ; il n'en est plus de même pour des masses plus grandes, telles que celles des tubes d'absorption, non pas que la sensibilité diminue avec la charge, mais tout simplement en raison de ce fait qu'à ce moment un grand nombre d'autres facteurs entrent en jeu qui abaissent la précision de la pesée au voisinage du centième de milligramme, cette précision suffit d'ailleurs amplement.

Remarquons, en terminant, qu'un accroissement de poids égal ou inférieur à 10 milligrammes ne nécessite aucune manipulation de poids marqués, le déplacement du cavalier y suffit.

B. — *Micro-balance de C. Longue.*

1° Description. — Cette micro-balance est construite sur le type des balances dites apériodiques dont le modèle de Curie, construit il y a plusieurs dizaines d'années déjà, a été le prototype (*Fig.* 2).

(1) Après plusieurs années d'usage — et c'est le cas de la balance de mon Institut — la sensibilité peut diminuer légèrement : le déplacement du cavalier de un cran ne correspond plus qu'à 90 ou 80 ou même 75 divisions de l'échelle graduée, au lieu de cent. On peut pour y remédier : soit toucher à deux vis qui, agissant comme contrepoids mobile, servent à régler la sensibilité ; soit en tenir compte dans la pesée par un petit calcul qui consiste à multiplier les divisions de l'échelle graduée, représentant incorrectement les millièmes de milligrammes par le rapport 100/90, ou 100/80 ou 100/75 suivant le as. Je préfère ce dernier moyen au premier.

Dans les balances apériodiques avec amortisseurs à air, l'amortissement des oscillations est obtenu par le frottement que provoque la couche d'air, comprise entre deux cylindres de cuivre sur

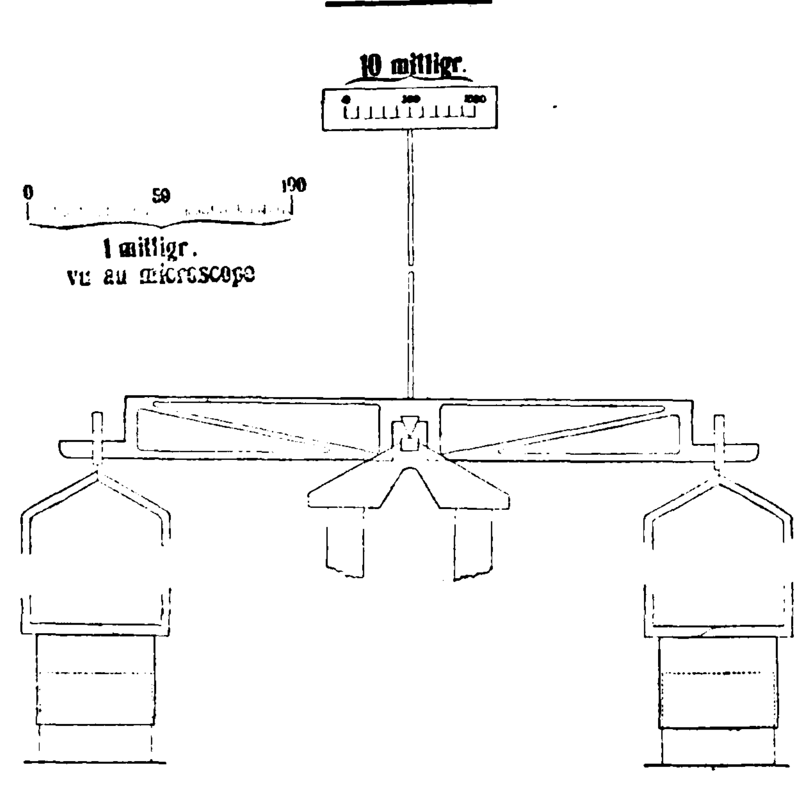


Fig. 2. — Le micromètre se trouve au-dessus du fléau, 1000 divisions représentent, à un facteur de correction près, 10 milligrammes; chaque division correspond donc à 1/100 de milligramme; on apprécie aisément au jugé, le 1/10 de division, soit 1/1000 de milligramme.

On voit sous les plateaux le dispositif créant l'amortissement : un cylindre creux coiffant un second cylindre plein d'un diamètre un peu inférieur.

une cloche d'aluminium suspendue, comme le plateau, à l'extrémité du fléau et se mouvant entre les deux cylindres. Dans la micro-balance de Longue ce principe a été respecté, avec cette variante cependant, que la cloche d'aluminium coiffe simplement

un unique cylindre de laiton. La balance prend sa position d'équilibre après 5 à 6 oscillations doubles, ce qui demande deux minutes environ.

Par ailleurs, la micro-balance apériodique ne présente aucune différence fondamentale avec les balances ordinaires du même type. La place du micromètre seule a été changée et se trouve au-dessus de l'axe de suspension. Un mécanisme particulièrement bien étudié, abaisse le fléau et met au contact couteau et plan de suspension avec une précision et une douceur tout à fait remarquables; le dispositif classique de la fourchette met au repos, fléau, étriers, plateaux, lorsqu'on n'utilise pas l'instrument.

Le micromètre, placé sur l'axe vertical de la balance, au-dessus et à environ 10 centimètres du point de suspension, se déplace devant un microscope indépendant et fixe d'un grossissement de 120, avec réticule réglable.

A vide, et pour la position voisine du zéro du micromètre, le plateau de gauche est relevé, celui de droite abaissé; quant au micromètre, puisqu'il est placé au-dessus du point de suspension, toute sa graduation est rejetée à droite par rapport à l'axe vertical de la balance.

Pour une surcharge de 10 milligrammes du plateau de gauche (1), la balance oscille en sens inverse : le plateau de gauche s'abaisse, le plateau de droite s'élève et le micromètre se transporte tout entier à gauche de l'axe vertical de la balance, en même temps que défilent devant le réticule fixe du micromètre, les 1000 divisions du micromètre. Il faut noter que le système optique donne une image inverse du micromètre et que les divisions se lisent pour cette raison de droite à gauche.

L'équilibre s'établit finalement au voisinage de la division 1000. Supposons qu'il s'y établisse exactement (nous verrons dans un instant les corrections qu'il faut introduire, s'il n'en est pas ainsi). Mille divisions correspondent donc à 10 milligrammes, chaque division par conséquent à $0^{mgr}.01$, comme on peut très aisément lire le 1/10 d'une division, c'est $0^{mgr},001$ qui se trouve finalement apprécié. La lecture se fait à l'intersection du fil du réticule avec l'alignement inférieur des traits du micromètre. En définitive la lecture sur le micromètre fournit un nombre de quatre chiffres dont le premier représente les milligrammes, les second, troisième et quatrième, respectivement les dixièmes, centièmes et millièmes de milligramme. Une différence de charge de 10 milligrammes ne nécessite donc, comme dans la balance de Kuhlmann, *aucune manipulation de poids marqué.*

2° Etude expérimentale. — Elle a fait l'objet de tous nos soins. Nous étudierons successivement : la fidélité, la sensibilité, l'influence de la température sur la sensibilité, le micromètre, le déplacement du zéro.

Fidélité. — L'expérience très simple est la suivante : la balance étant au repos, on agit lentement sur le bouton de commande et

(1) Plateau où sont placés tous les objets à peser, le plateau de droite étant réservé pour les tares.

on fait osciller la balance ; après cinq à six oscillations doubles s'amortissant en deux minutes environ, comme il a été dit plus haut, on note la position du réticule sur l'échelle micrométrique, puis l'on remet l'appareil au repos. On répète alors l'expérience, et on note à nouveau la position du réticule, les deux chiffres diffèrent rarement de plus de $0^{mgr},002$. Le même résultat est obtenu, la balance à vide ou en charge.

Sensibilité. — Nous la définirons comme le nombre de divisions du micromètre correspondant à un poids déterminé, en fait à 5^{mgr}, la mesure étant faite, autant que possible, de part et d'autre de la division 500 du micromètre. Elle est bien celle annoncée par le constructeur, c'est-à-dire que ces 5^{mgr} sont traduits par un nombre de divisions voisin de 500 dont on apprécie facilement le dixième ; je dis *voisin* et non pas *égal ;* j'en donnerai plus bas la raison.

Influence de la température sur la sensibilité. — Pour des variations rapides de la température, disons de 1/2 degré à 1 degré par heure, et à la condition expresse que les portes soient toujours ouvertes (1), si ce n'est pendant la pesée même où il est nécessaire de les fermer, la sensibilité augmente avec la température, sans perturbations mais aussi sans régularité, dans tous les cas l'introduction d'un facteur de correction exprimant le rapport d'une masse déterminée, en fait 5^{mgr}, au nombre de divisions micrométriques correspondantes — nous en reparlerons dans un instant — permet de réaliser une pesée correcte ; comme cette opération est toujours d'une facilité extrême à réaliser, il est toujours possible d'utiliser l'instrument. Par ailleurs, il s'ensuit qu'à température constante on ne constate pas de variations de la sensibilité ; s'il y en a une, elle se confond avec la fidélité de l'instrument.

Il y a donc un intérêt évident à ce que la balance soit placée dans une salle à température invariable ; et on s'efforcera dans la mesure du possible de réaliser cette condition (2).

Etude du micromètre. — L'équilibre de la balance est, comme l'on sait, donné par l'équation :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{pl}{\omega d}$$

dans laquelle α est l'angle d'inclinaison du fléau sous l'influence de la surcharge p de l'un des plateaux, l la distance du couteau central à chacun des couteaux extrêmes, ω le poids du fléau, d la distance entre l'arête du couteau central et le centre de gravité du fléau.

Quand le micromètre rectiligne (3) quitte la position horizontale où il se trouve pour prendre une position inclinée correspondant à l'angle α d'inclinaison du fléau due à la surcharge p, *la distance*

(1) Dans le cas contraire, les perturbations sont telles qu'il n'y a pas lieu de s'y arrêter.

(2) Ce même desideratum peut être exprimé en ce qui concerne le *déplacement du zéro.* (Voir plus bas).

(3) Placé nous l'avons vu au-dessus et parallèlement au fléau.

qui sépare le centre du micromètre du fil du réticule est justement la tangente de l'angle α et mesure réellement cette tangente (1); on en conclut qu'elle devrait aussi mesurer la surcharge p.

Toutefois, pour des raisons que j'ignore, cette conclusion théorique ne s'est pas trouvée expérimentalement vérifiée, et en fait, la pesée d'une même masse, traduite en divisions micrométriques, donne des chiffres d'autant plus forts qu'on s'éloigne du milieu du micromètre.

Les expériences ont consisté essentiellement à mettre la balance en équilibre grâce à de petites tares appropriées (2) de telle sorte que le micromètre se présente au réticule, approximativement et successivement dans toutes ses régions, soit 0, 100, 200, 300... 1000. Chacune de ces positions étant soigneusement notées on ajoutait dans le plateau de gauche une *certaine masse*, toujours *la même*, constituée par un fil de platine ou d'aluminium, et on notait la nouvelle position du micromètre. La différence entre les deux nombres traduisait ainsi, en divisions micrométriques, une *même masse*, pour toutes les régions du micromètre.

Voici par exemple les résultats obtenus avec un fil de platine (3):

Position du micromètre		
Tare seule	Tare + fil	Différence
— 113	1922	2035
940	2970	2030
1994	4012	2018
3040	5045	2005
4078	6083	2005
5112	7128	2016
5913	7933	2020
6952	8978	2026
8006	10037	2031

La même expérience a été répétée avec un fil d'aluminium pesant $1^{mgr},936$, un fil de cuivre pesant $5^{mgr},050$, un poids d'aluminium pesant $1^{mgr},050$ (4) nous avons pu ainsi en confrontant tous les points expérimentaux construire une courbe dont la figure jointe (*Fig.* 3) est la reproduction; elle donne pour chaque région du micromètre, le nombre de dixièmes de divisions à *ajouter* au chiffre lu sur le micromètre pour la partie 0-500 du dit micromètre, et à *retrancher* pour la partie 500-1000, de telle façon que les *divi-*

(1) Pour les divisions extrêmes du micromètre, le fil du réticule est incliné par rapport à ces divisions, il ne peut en être autrement ; il suffira de faire la lecture toujours dans les mêmes conditions, à l'intersection, par exemple, du fil du réticule avec l'alignement inférieur des divisions du micromètre.

(2) En général de simples poids de 1, 2 et 5^{mgr}, exacts ou non.

(3) Son poids, déterminé par la suite, à la balance de Kuhlman, a été trouvé égal à $2^{mgr},027$.

(4) Cette dernière mesure n'est pas à conseiller, l'erreur relative joue alors un tro   rand rôle.

sions micrométriques lues dans une région quelconque du micromètre soient exprimées en divisions micrométriques de la région médiane prises, pour unités.

Un exemple fera mieux saisir tous les détails de la correction.

Supposons qu'il s'agisse de la pesée initiale de la substance en vue d'une détermination du carbone et de l'hydrogène (micro-Liebig). La nacelle de platine placée dans le plateau de gauche et approximativement tarée, on fait la première lecture sur le micromètre on trouve (1) :

3650

On retire la nacelle du plateau et, avec la pointe d'un canif, on y laisse tomber quelques milligrammes de la substance à analyser,

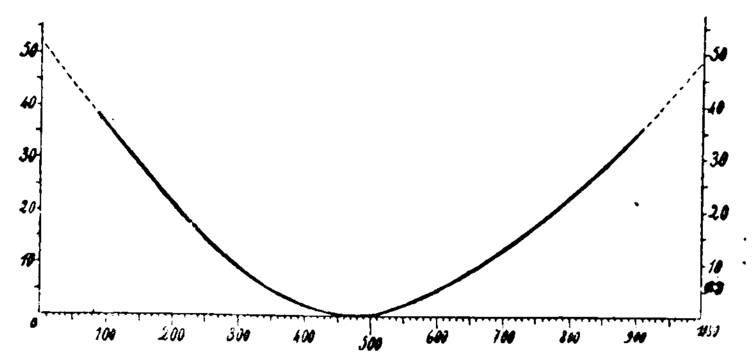


Fig. 3. — Courbe de correction des indications du micromètre d'une balance de Longue.

on replace le tout sur le plateau gauche de la balance et on fait la seconde lecture on trouve :

8514

La différence 8514-3650 = 4864 doit être maintenant exprimée en divisions micrométriques de la région médiane. Appliquons la règle énoncée ci-dessus nous obtiendrons successivement les données suivantes qui résultent du simple examen de la courbe :

Pour la division 3650, la correction est de + 4 unités ; le chiffre corrigé devient donc 3654.

Pour la division 8514, la correction est — 28 unités ; le chiffre corrigé devient donc 8486.

Et la différence :

$$8486 - 3654 = 4832$$

représente le nombre de dixièmes de divisions micrométriques, de la partie médiane du micromètre, correspondant aux 4864 divisions primitivement lues (2).

(1) Tous les nombres sont exprimés par quatre chiffres, le dernier exprimant le dixième, pris au jugé, d'une division. (Voir plus haut).

(2) Pour démontrer la légitimité de cette suite de calculs, remar-

Eléments de la pesée définitive. — Quand les divisions micrométriques d'une région quelconque du micromètre ont été traduites en divisions micrométriques de la région médiane, comme il vient d'être dit, il ne reste plus qu'à les exprimer en millièmes de milligrammes. Pour cela on traduit de la même façon, en divisions micrométriques de la région médiane, un poids déterminé étalonné : 5 milligrammes par exemple. Supposons que l'on ait trouvé, corrections faites : 4950 ; dès lors tous les chiffres que l'on obtiendra par la suite (1), pourvu qu'ils soient déjà exprimés en divisions micrométriques de la région médiane, seront multipliés par le rapport $\frac{5000}{4950}$; ils fourniront ainsi, cette fois d'une façon définitive, le poids, ou l'excès de poids, exprimé en milligrammes, dixièmes, centièmes et millièmes de milligramme.

Je conseillerai enfin de n'utiliser que le moins possible les divisions tout à fait extrêmes du micromètre, comprises, dirons-nous, d'une part entre 0 et 100 et d'autre part entre 900 et 1000. Il n'est pas rare en effet de noter dans ces deux régions une certaine aberration dans les chiffres, due, peut-être, à un glissement imperceptible du couteau sur le plan de suspension, lorsque le fléau, trop incliné, est arrêté trop brusquement en fin de course.

Déplacement du zéro. — Dans les conditions ordinaires de pesée, sans prendre de précautions spéciales pour maintenir la balauce à température rigoureusement constante, il peut arriver que du début à la fin d'une analyse ou d'une série d'analyses ayant duré

quons d'abord que pour la partie du micromètre, comprise entre 500 et 1.000 divisions, ou ce qui revient au même, entre 5.000 et 10.000 dixièmes de divisions, il n'y a aucune difficulté : le nombre de divisions micrométriques correspondant à une même masse, étant d'autant plus grand que l'on s'éloigne du centre du micromètre (division 500) ; il faut évidemment les modifier par une correction *en moins ;* c'est justement la valeur de cette correction *négative* que donne la courbe.

Pour ce qui est de la partie du micromètre, comprise entre 0 et 500 divisions, ou 0 et 5.000 dixièmes de divisions, l'endroit où s'arrête le réticule est fixé : aussi bien par la distance qui le sépare de l'extrémité du micromètre (division 0), que par celle qui le sépare du centre du micromètre (division 5.000). Pour prendre un exemple : lorsque le micromètre est arrêté devant le fil du réticule à la position 3.650, cela veut dire que ce fil est à 3.650 divisions de l'origine du micromètre ou à 1.350 divisions du centre de ce même micromètre.

Or c'est sur ces 1.350 divisions que doit porter la correction *négative* de 4 unités qui les réduit, dans ce cas particulier, à 1.346. Il est évidemment plus simple pour éviter tout calcul supplémentaire, de reporter ces 4 unités, mais avec le signe +, sur le nombre de divisions lu directement soit : 3.650, lequel devient alors, 3.654. Finalement 1.346 divisions de la partie médiane, exprimées par le chiffre corrigé 3.654, sont bien la traduction *corrigée* des 1.350 divisions lues, exprimées par la lecture 3.650; et c'est justement là ce qu'il fallait démontrer.

(1) A la condition que la température n'ait pas changé, mais même dans ce cas, il suffira de faire une nouvelle mesure.

plusieurs heures; *la balance étant rigoureusement dans les mêmes condition d'équilibre*, le nombre lu sur le micromètre, à la fin de la série d'analyses, soit un peu différent de celui lu au début; il s'agit là du *déplacement du zéro* et il est nécessaire d'en tenir compte dans les lectures qui terminent les pesées finales.

Dans le cas où la différence des lectures est positive — si le nombre primitif est passé de n à $n + \varepsilon$, par exemple — la différence ε devra être ajoutée au nombre lu sur le micromètre au moment de la dernière pesée; si la différence est négative, elle devra être retranchée.

III. — Techniques.

Il n'est pas dans mon intention de donner ici le détail des techniques micro-analytiques, ce serait fastidieux et de plus, sans utilité.

En effet, une combustion, un dosage d'azote, la détermination d'un poids moléculaire, etc..., exigent de la part de celui qui l'entreprend un respect absolu des manipulations qu'elles comportent. Or, on ne trouvera la description complète de celles-ci que dans l'ouvrage de Pregl ou dans la traduction de Welter, et un résumé, aussi important qu'il soit, ne peut en donner qu'une idée imparfaite.

Nous nous contenterons donc d'une vue rapide des différentes techniques, en nous attachant surtout à faire ressortir ce qui en constitue les caractéristiques.

A. — *Dosage du carbone et de l'hydrogène. Micro-Liebig.*

C'est l'opération classique. Le principe en est bien connu : combustion en présence de corps oxydants, pesée de l'acide carbonique et de l'eau.

Appareillage. — Un tube à combustion en verre dur d'Iéna, ou en quartz, de 9 à 10mm,5 de diamètre extérieur, de 40cm de longueur est terminé d'un côté par un tube semi capillaire (*Fig.* 4); ce tube repose sur un simple support *ad hoc* de 30cm de longueur, rappelant de fort loin la grille à combustion classique, la rampe à gaz n'est autre qu'un brûleur spécial de 13cm de longueur laissant échapper le gaz par une cinquantaine de trous placés en une double rangée et à quelques millimètres les uns des autres.

On peut, au moment voulu, faire passer un courant d'air ou un courant d'oxygène sec dans le tube à combustion, en prenant la précaution indispensable d'en mesurer soigneusement le débit; celui-ci peut être réglé, d'une part par des régulateurs de pression qui suivent les gazomètres de Regnault contenant l'oxygène et l'air, et d'autre part, par un flacon de Mariotte placé à l'extrémité de l'ensemble de l'appareil.

Les appareils d'absorption (*Fig.* 5) sont de simples tubes droits d'une construction très soignée : une avant-chambre est ménagée à chaque extrémité du tube et a pour objet de séparer son chargement — chlorure de calcium ou chaux sodée — de l'air extérieur

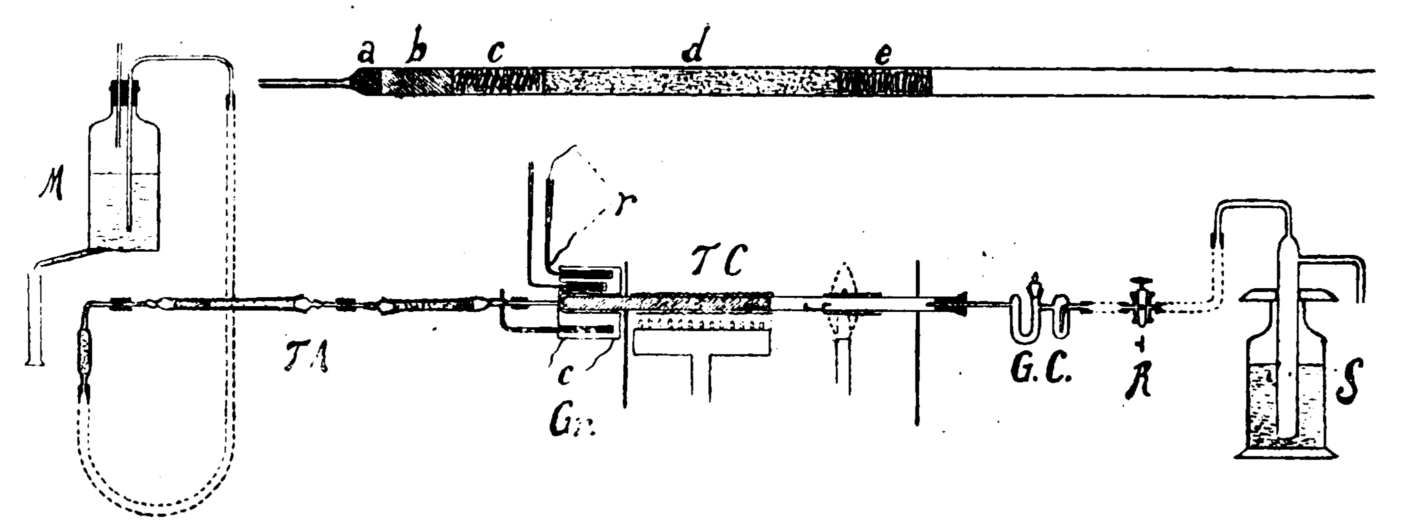


Fig. 4. — *Appareil pour le dosage du carbone et de l'hydrogène (Micro-Liebig).* — S surpresseur, R robinet à 3 voies, C compte-bulles, G tube de garde, T C tube à combustion et sa rampe, Gr grenade, *r* circuit de régulation, *c* circuit de chauffe, T A tubes d'absorption, M flacon de Mariotte.

A la partie supérieure, détail du chargement du tube à combustion : *a* tampon-frein, *b* bioxyde de plomb déposé sur amiante, *c* laine d'argent, *d* mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb, *e* laine d'argent.

qui ne peut en effet y pénétrer que par un double étranglement capillaire.

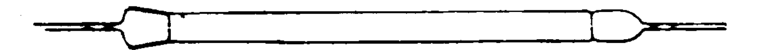


Fig. 5. — Tube d'absorption chargé soit avec du chlorure de calcium (absorption de l'eau), soit avec de la chaux sodée (absorption de l'acide carbonique).

Tel est l'appareillage, il est comme on le voit fort peu compliqué et de dimensions extrêmement réduites. Il va sans dire que le tube à combustion comporte un chargement qui permet la combustion des dérivés azotés, sulfurés, chlorés, etc..., sans que l'on ait à craindre de composés volatils, autres que l'azote, dans le cas de composés azotés ; il se compose dans le sens inverse de la circulation des gaz dans le tube : d'un petit tampon d'amiante dit *tampon-frein* (1), de bioxyde de plomb déposé sur amiante, de laine d'argent, d'un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb et enfin de laine d'argent.

Pour terminer enfin ce paragraphe de l'appareillage, je signale l'importance capitale de ce que Pregl appelle la *grenade* qui a essentiellement pour but de maintenir à *une température constante de 176°, la partie du chargement constitué par le bioxyde de plomb déposé sur amiante et destiné à retenir les oxydes supérieurs de l'azote.* Malheureusement, comme le bioxyde de plomb possède aussi la propriété spéciale de retenir l'eau avec ténacité, en quantité constante pour une température déterminée, et d'autant moins que la température est plus élevée, on voit immédiatement pourquoi il faut maintenir la partie du tube qui le contient à température élevée et constante.

La grenade de Pregl est un cylindre creux traversé par un canal destiné à recevoir le tube à combustion. Il est rempli de cymène maintenu à la température d'ébullition (176°) au moyen d'un microbrûleur.

La grenade dont nous nous servons à l'Institut de Chimie biologique, est tout simplement un bloc cylindrique en aluminium, percé en son centre, pour permettre le passage du tube à combustion et chauffé électriquement par un enroulement en nichrome. La régulation est obtenue au moyen d'une masse de mercure contenue dans une ampoule thermométrique placée dans une cavité creusée pour elle dans le cylindre d'aluminium et fonctionnant à la façon d'un régulateur ordinaire, de Chancel par exemple : quand la température s'élève et tend à dépasser le point désiré, 176°, un contact

(1) Un petit tampon d'amiante sépare toujours un produit du suivant; celui qui est placé directement contre le bec du tube à combustion a une importance particulière, c'est le *tampon frein*, d'épaisseur plus grande et bourré d'une façon spéciale, dont le but est de provoquer un frottement considérable des gaz, éminemment propre à en régulariser le débit.

s'établit, grâce au mercure et à un fil de platine *ad hoc*; dès lors un courant circule dans un *circuit de régulation*, constitué par un électro-aimant et un accumulateur, et le *circuit de chauffe* est alors coupé; la température tend-elle, au contraire, à s'abaisser, le circuit de régulation est rompu, l'électro-aimant libéré, ce qui assure le passage du courant dans le circuit de chauffe (1).

Cet appareil (2) nous donne toute satisfaction et supprime tous les petits inconvénients dûs à l'emploi du cymène : évaporation, polymérisation, fuite à la jonction du tube de verre formant réfrigérant avec la grenade d'où propreté douteuse, mauvaise odeur, etc.

Marche de l'analyse. — La substance est pesée dans une micro-nacelle en platine à arêtes vives de 15 mm. de longueur, 4 mm. de largeur, 5 mm. de profondeur.

Le tube à combustion a été porté à l'avance au rouge et la grenade à la température voulue; le débit gazeux a été réglé, les deux tubes d'absorption, pesés, ont été placés à la suite l'un de l'autre. Tout ceci fait, on introduit alors rapidement la nacelle contenant la substance dans le tube à combustion, on établit le courant d'oxygène, on contrôle à nouveau la valeur du débit gazeux (oxygène) au compte-bulles, on le règle à nouveau si c'est nécessaire.

La combustion proprement dite peut alors commencer. On commence par chauffer le tube un peu en amont de la substance, et on n'amène le brûleur (simple Bunsen) sous la nacelle, que progressivement. En quelques minutes cette partie de l'opération est terminée. On remplace l'oxygène par l'air, dont on fait passer 100 cc. mesurés par le déplacement d'un même volume d'eau s'écoulant du flacon de Mariotte; 20 à 25 minutes séparent à ce moment le début de l'opération de ce temps final de la combustion. On enlève alors les appareils d'absorption, on attend 15 minutes et on les pèse. L'analyse a duré 45 minutes. Comme l'emploi d'une seconde nacelle permet la pesée de la substance pendant le temps nécessaire au passage des 100 cc. d'air, et que la pesée finale des tubes d'absorption constitue la pesée initiale pour la combustion suivante, il s'ensuit que dans un travail en série, on peut faire une analyse toutes les 45 minutes et aisément quatre dans une après-midi.

B. — *Dosage de l'azote.*

a) *Micro-Dumas.*

Principe. — Comme en micro-analyse la combustion de la substance est assurée par de l'oxyde de cuivre. On opère dans un

(1) Une dérivation sur le circuit de chauffe permet le passage d'un courant d'une intensité suffisante pour porter la grenade à une température voisine de celle pour laquelle l'appareil est réglé.

(2) Je ne saurais trop remercier mon collègue Hackspill des conseils, aussi précis que judicieux, qui nous ont permis de réaliser cet appareil.

courant d'acide carbonique; l'azote est libéré, recueilli et mesuré.

Appareillage. — Un tube de verre de 40 cm. de longueur, de 9 à $10^{mm},5$ de diamètre extérieur (identique à celui employé pour le micro-Liebig) contient *un chargement fixe et un chargement mobile (Fig. 6).*

Le chargement fixe se compose dans le sens inverse de la circulation des gaz : d'oxyde de cuivre, de cuivre réduit, puis à nouveau d'oxyde de cuivre. C'est là, en effet, une des particularités de ce chargement, étudié avec un soin tout particulier par Pregl, que d'assurer aux gaz, qui vont quitter le tube à combustion, un

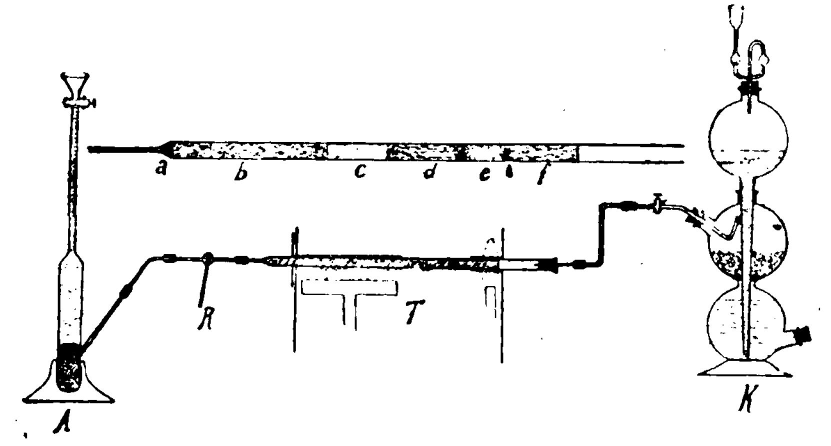


Fig. 6. — *Appareil pour le dosage de l'azote (Micro-Dumas).* — K appareil de Kipp, T tube à combustion et sa rampe, R robinet de réglage, A micro-azotomètre.

A la partie supérieure, détail du chargement du tube à combustion : *a b c*, chargement fixe, *d e f*, chargement mobile : *a* amiante, *b* oxyde de cuivre en fils, *c* cuivre réduit, *d* oxyde de cuivre en fils, *e* substance mélangée à de l'oxyde de cuivre en poudre, *f* oxyde de cuivre en fils.

dernier contact avec de l'*oxyde de cuivre et non avec du cuivre métallique*, comme en macro-analyse.

Le chargement mobile est constitué par de l'oxyde de cuivre en fils et en poudre fine que l'on introduit au moment de chaque dosage, puis par un mélange d'oxyde de cuivre et de la substance, pour se terminer par de l'oxyde de cuivre en fils.

Le générateur de CO^2 est un simple appareil de Kipp; il est placé naturellement en amont du tube à combustion; en aval, immédiatement joint au tube à combustion, se trouve un tube muni d'un robinet de réglage auquel fait suite le micro-azotomètre. Celui-ci n'est autre qu'un tube contenant de la potasse se terminant à sa partie supérieure par un tube semi-capillaire de $1^{cc},2$ à $1^{cc},5$, gradué en centièmes de centimètre cube, dont on peut apprécier facilement à la loupe le dixième, ce qui correspond à $0^{cc},001$.

Marche de l'analyse. — La substance est pesée non plus dans

une nacelle de platine, comme dans le cas du micro-Liebig, mais dans un petit tube de verre *ad hoc* : on pèse le tube avec la substance, d'abord; on en fait passer le contenu, en le renversant, dans un tube contenant plusieurs grammes d'oxyde de cuivre en poudre et on le pèse à nouveau ensuite; la différence donne le poids de substance mis en expérience. Ceci fait, on introduit le mélange, à la place déterminée qu'il doit occuper dans le chargement mobile, et le tube est alors définitivement prêt pour la combustion proprement dite.

A ce moment, on met en communication le tube avec l'appareil de Kipp et on y fait passer un courant d'acide carbonique pendant quelques minutes; on allume la rampe et on porte au rouge la partie fixe du chargement; on relie enfin le tube à l'azotomètre et on agit sur le robinet de réglage de telle façon que le débit gazeux ne dépasse pas le taux voulu (2 bulles par seconde); on continue le passage de CO^2 jusqu'à l'obtention des bulles, dites microscopiques, ce qui demande quelques minutes.

On va alors procéder à la combustion qui sera conduite de la façon suivante : on ferme le robinet de l'appareil de Kipp, le tube à combustion devient ainsi un vase clos; on chauffe progressivement d'abord en amont de la partie du chargement où se trouve la substance, puis cette partie elle-même. Quand le dégagement gazeux, mélange de CO^2 et de l'azote dégagé, est sur le point de cesser, on ouvre le robinet de l'appareil de Kipp et on fait circuler à nouveau l'acide carbonique à la vitesse voulue; après quelques minutes et brusquement les bulles deviennent microscopiques: l'opération est terminée, la combustion a demandé 20 à 25 minutes.

La lecture du volume gazeux est faite après quinze minutes d'attente, on en retranche 2 0/0 (1); on note la température et la pression. Le volume de gaz ramené à 0 et à 760 multiplié par 1,2508 donne en milligrammes le *poids* de l'azote recueilli.

b) *Micro-Kjeldahl.*

C'est à mon avis la technique la plus séduisante de toute la micro-analyse : simple, rapide, précise, n'exigeant pas nécessairement l'emploi de la micro-balance, une mesure de volume pouvant y suppléer; telles sont ses caractéristiques.

Dans un tout petit matras soufflé à l'extrémité d'un tube de 12 mm. environ de diamètre, en verre d'Iéna ou en pyrex, (diamètre du matras : 25 mm.; longueur : 200 mm.; volume de l'ampoule : 15 cc.) on introduit la substance (2); on ajoute 1 cc. d'acide sulfurique concentré et pur, un petit cristal de sulfate de potasse et de sulfate de cuivre. On chauffe ensuite sur une petite flamme. Après quelques minutes, le liquide, qui doit être devenu clair, est additionné de 2 ou 3 gouttes d'alcool et la chauffe est continuée pendant encore 5 à 10 minutes; la transformation de l'azote en sulfate d'ammoniaque est terminée.

Pour distiller l'ammoniaque on emploie l'appareil si ingénieux de

(1) Correction due à l'adhérence de la solution de potasse.
(2) Pesée comme pour un micro-Dumas (voir plus haut).

Parnas et Wagner (*Fig.* 7), constitué simplement par un petit ballon à long col en verre dans lequel peut circuler un courant de vapeur d'eau. On y fait passer le contenu du tube d'attaque sulfurique, on alcalinise par de la soude, on chauffe en même temps que l'on fait passer le courant de vapeur d'eau et en quelques minutes, exactement trois, toute l'ammoniaque est entraînée. La vapeur d'eau est condensée dans un réfrigérant constitué par un tube de quartz, et l'ammoniaque est retenue par une solution titrée d'acide chlorhy-

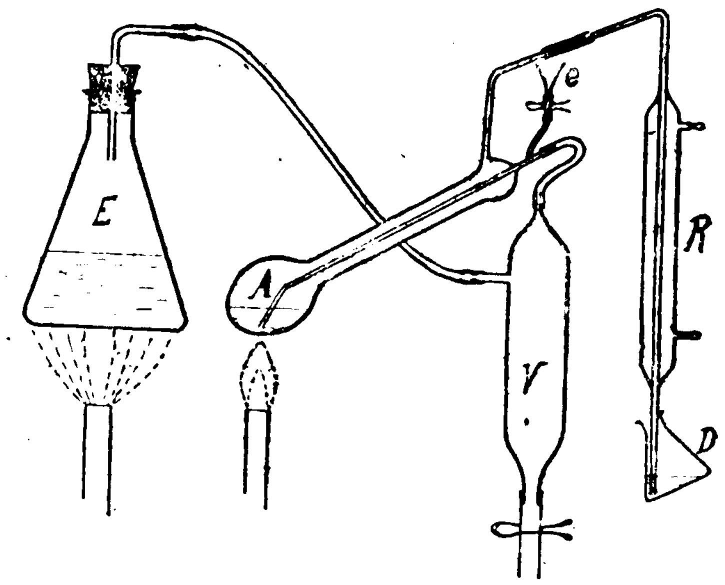


Fig. 7. — *Appareil pour le dosage de l'azote (Micro-Kjeldahl).* — E générateur de vapeur, V récipient de vidange, A ballon de distillation, R réfrigérant, D acide titré, destiné à retenir l'ammoniaque distillée, *e* entonnoir d'introduction.

drique à N/70. On titre en retour avec une solution de soude également titrée à N/70 en employant le rouge de méthyle comme indicateur. Chaque centimètre cube d'alcali consommé correspond à $0^{mgr},2$ d'azote.

S'il s'agit de doser l'azote dans une solution aqueuse, dans un liquide de l'organisme comme l'urine, par exemple, on opérera ainsi : on en mesure $0^{cc},15$ au moyen d'une micro-pipette à écoulement total, et l'opération est continuée comme ci-dessus : attaque sulfurique, distillation de l'ammoniaque, titrage en retour.

C. — *Dosage des halogènes et du soufre.*

a) *Combustion.*

Halogènes. — *Principe et appareillage.* — On effectue la combustion en brûlant la substance dans un courant d'oxygène et en

se servant de deux lames de platine de 50 mm. de longueur pliées dans le sens de la longueur eu forme de Z. Le chlore, le brome et l'iode sont retenus par une solution concentrée de carbonate de soude additionnée de 2 à 3 gouttes d'une solution de bisulfite de soude, toutes deux exemptes d'halogène, et répartie sur une large surface constituée par des perles de porcelaine. Le tube à combustion du diamètre habituel de 10 à $10^{mm},5$, a ceci de particulier qu'il fait office, à la fois de tube à combustion et d'appareil d'absorption. Sa longueur est de 50 centimètres, une des parties reçoit la nacelle de platine contenant la substance, et les deux lames de platine placées à la suite l'une de l'autre, elle peut être portée au rouge; l'autre contient les perles de verre emprisonnées eu quelque sorte entre l'extrémité effilée et un aplatissement *ad hoc* obtenu facilement d'un coup de chalumeau, elle reste à la température ordinaire.

La combustion faite, le chlorure, bromure ou iodure, est précipité par le nitrate d'argent et pesé.

Marche de l'analyse. — Les perles, lavées à l'acide sulfochromique, puis à l'eau distillée, sont imprégnées, par simple aspiration, de la solution de carbonate de soude et de bisulfite exempts d'halogènes. On couche horizontalement le tube sur la grille, la partie contenant les perles au dehors, l'extrémité effilée engagée dans un tube à essai, de manière à le protéger des poussières ou des gaz du laboratoire. On introduit alors la nacelle de platine, contenant la substance pesée, dans le tube que l'on met en communication avec le gazomètre à oxygène et on règle le débit de ce gaz au taux voulu. A ce moment on allume la rampe et on chauffe le tube. Lorsque les lames de platine sont au rouge on chauffe, à son tour, la nacelle progressivement avec un bunsen, de manière à assurer la décomposition régulière de la substance. Quand celle-ci a été entièrement brûlée on éteint la rampe et le bunsen et on laisse refroidir le tube dans un courant d'oxygène.

Le tube étant froid on retire la nacelle, puis les deux lames de platine; on place le tube verticalement et on lave les perles à l'eau distillée, on ajoute 2 gouttes d'eau oxygénée concentrée et pure (perhydrol) pour oxyder le sulfite et on précipite enfin la liqueur par une solution de nitrate d'argent fortement acidifiée par l'acide nitrique. Le précipité d'halogénure d'argent est filtré automatiquement (*Fig.* 8), grâce à un tour de main spécial, sur une petite couche d'amiante contenu dans le renflement d'un petit tube spécial (1), et le précipité, lavé à l'eau distillée, à l'alcool, desséché dans une micro-étuve *ad hoc* est finalement pesé.

Soufre. — Rien n'est changé au dispositif et à la technique qui vient d'être décrite, si ce n'est que le mélange de carbonate de soude et de bisulfite est remplacé par une solution de perhydrol étendue au cinquième et que la précipitation est faite par le chlorure de baryum en solution légèrement chlorhydrique. Le précipité de sulfate de baryte est filtré dans un micro-creuset de Neubauer, qui n'est autre qu'un petit creuset de Gooch en platine (12 mm. de

(1) Taré à l'avance.

diamètre, 14 mm. de hauteur) dans lequel la couche filtrante est constituée par de la mousse de platine. La filtration faite, le creuset est porté au rouge, puis lavé à nouveau pour éliminer les sels et particulièrement le chlorure de baryum qui, fortement retenu par le sulfate de baryte, n'abandonne ce dernier qu'après avoir été

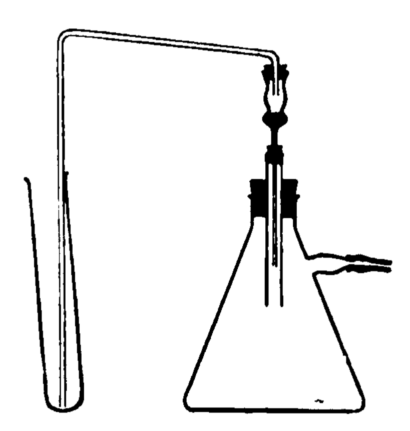


Fig. 8. — *Appareil pour la filtration automatique et continue du précipité d'halogénure d'argent.*

porté au rouge. La pesée du sulfate de baryte, cette fois absolument pur, se fait sans difficulté.

b) *Micro-Carius.*

On emploie un petit tube scellé en verre tendre de 20 cm. de long et de 1 cm. de diamètre extérieur dans lequel on introduit à l'avance du nitrate d'argent, ou du chlorure de baryum pour le dosage du soufre.

La substance est pesée dans un petit tube de verre *ad hoc*, ouvert aux deux bouts, lequel est. à son tour, introduit dans le tube; on ajoute enfin l'acide nitrique et on scelle à la lampe. Le chauffage du tube se fait dans un four de petites dimensions et sans difficulté. Après refroidissement on coupe, au couteau de verre, l'extrémité effilée du tube, puis le tube lui-même; le précipité est recueilli et filtré, dans les mêmes conditions et en prenant les mêmes précautions que plus haut; la pesée en est faite ensuite sans difficulté.

D. — *Micro-dosage des métaux dans leurs sels.*

C'est là un problème simple de micro-analyse si le métal à doser fournit un sel stable à la température du rouge, ce qui est ordinairement le cas pour les sulfates des métaux alcalins et alcalino-terreux. Le sel à analyser, organique ou non, sera donc transformé en sulfate et le métal finalement pesé à cet état.

Voici brièvement comment il convient d'opérer.

La substance est pesée dans une petite nacelle de platine; on y

ajoute au moyen d'un tube capillaire une petite goutte d'acide sulfurique étendu au cinquième; ceci fait, on introduit la nacelle et son contenu dans le micro-moufle dont la figure ci-contre est la représentation.

Cet appareil, d'une simplicité extrême *(Fig. 9)*, rend les plus grands services et nous nous en servons constamment dans notre Institut. Il se compose d'un tube en verre dur de 200 mm. de long (1) et de 15 à 17 mm. de diamètre extérieur. Dans l'une des extrémités coulisse un tube d'un diamètre un peu moins élevé, et les deux tubes

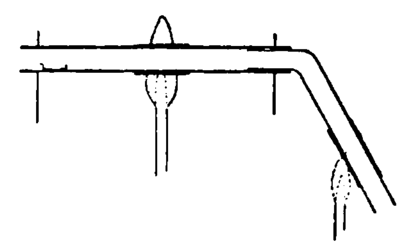


Fig. 9. — *Micro-moufle de Pregl.* — Le courant d'air est obtenu par le chauffage de la partie descendante du tube.

sont assujettis l'un à l'autre par l'interposition entre eux d'un peu de papier d'amiante. Ce second tube est coudé à angle droit, sa branche descendante, inclinée par rapport au plan vertical, est enroulée d'un tortillon de toile métallique que l'on chauffe. Grâce à ce dispositif, un courant d'air chaud ascendant est immédiatement créé, il prend naissance au niveau de la partie chauffée du tube coudé et pénètre dans le tube horizontal, là il passe au-dessus de la nacelle de platine pour s'échapper à l'extrémité libre du tube. Dès que la nacelle est elle-même chauffée, les produits de décomposition sont entraînés par le courant d'air, en même temps que la substance au contact de l'excès d'air, brûle dans les meilleures conditions possibles.

Les résultats sont très exacts, en voici deux exemples d'après Pregl :

6^{mgr},060 de méta-benzène-disulfonate de potassium $C^6H^4(SO^3K)^2,H^2O$ ont donné 3^{mgr},165 de SO^4K^2, ce qui correspond à 23,43 0/0 de potassium au lieu de 23,54 0/0 calculé (2).

8^{mgr},360 de méta-bromobenzène-snlfonate de baryum ont donné 3^{mgr},235 de SO^4Ba, ce qui correspond à 22,77 0/0 de baryum, au lieu de 22,54 0/0 calculé.

E. — *La micro-électrolyse.*

On en trouvera tous les détails dans l'ouvrage de Pregl, disons simplement qu'elle est conduite comme la macro-électrolyse, avec

(1) Mes collaborateurs G. Fontès et L. Thivolle emploient pour le micro-dosage du fer dont ils ont étudié et fixé la technique, des tubes de quartz un peu moins longs.

(2) Après évaporation de l'eau et de la plus grande partie de l'acide sulfurique.

cette différence, qu'anode et cathode, sont réduites à des dimensions fort petites.

La cathode est un treillis en fil de platine de forme cylindrique, l'anode est un simple fil de platine. L'électrolyse se fait dans un tube à essai ordinaire et à l'ébullition, ce qui maintient le liquide en mouvement, renouvelle les surfaces et accélère sensiblement l'électrolyse; un réfrigérant simplement constitué par une petite ampoule creuse remplie d'eau et qui ferme le tube en reposant sur sa partie supérieure, permet la condensation des vapeurs qui prennent naissance sous l'influence de l'ébullition.

L'électrolyse demande 10 à 20 minutes, après ce temps elle est complète, la cathode est lavée, séchée, pesée en prenant un certain nombre de précautions. Les résultats sont excellents. Pregl recommande particulièrement cette méthode pour le dosage du cuivre dans les conserves de légumes, et on trouvera dans son ouvrage la technique détaillée de l'opération et les résultats qu'elle fournit.

F. — *Micro-dosage des groupes méthoxyle et éthoxyle.*

La méthode de dosage des groupes $-OCH^3$, $-OC^2H^5$, est celle même de Zeisel; on traite à chaud et dans un courant d'acide carbonique le composé organique par de l'acide iodhydrique de concentration déterminée (1,7). Les gaz et vapeurs produits par l'ébullition et entraînés par CO^2 passent dans un petit barboteur renfermant du phosphore rouge en suspension dans l'eau. Finalement, l'iodure de méthyle (ou d'éthyle), formé aux dépens du groupe méthoxyle (ou éthoxyle), arrive dans un petit barboteur spécial au contact d'une solution alcoolique de nitrate d'argent, il se précipite de l'iodure d'argent qui est ensuite filtré, desséché et pesé comme l'est le chlorure d'argent dans le dosage du chlore dans les composés organiques (Voir plus haut).

G. — *Micro-dosage du groupe méthyle fixé à l'azote.*

L'appareil est à peu de chose près celui employé pour le dosage des groupes méthoxyle et éthoxyle. La température d'attaque étant plus élevée (plus de 220°, moins de 300°), l'appareil est plongé dans un bain de vaseline. On opère comme précédemment dans un courant d'acide carbonique et l'iodure de méthyle formé par l'action de l'acide iodhydrique est également saponifié par le nitrate d'argent en solution alcoolique: l'iodure d'argent est finalement pesé.

II. — *Détermination des poids moléculaires sur de petites quantités de substances organiques par la mesure de l'élévation du point d'ébullition.*

L'élévation du point d'ébullition d'un solvant tenant en dissolution une substance déterminée est fonction de la concentration moléculaire de la substance dissoute dans le solvant. Or, une concentration moléculaire déterminée, nécessaire pour que l'observation de la variation Δt de la température présente toutes les garanties désirables, peut être obtenue de deux façons différentes : une quantité assez grande de substance, disons 2 à 3 décigrammes

dans une quantité de dissolvant de l'ordre d'une dizaine ou d'une vingtaine de centimètres cubes, ou bien une quantité très petite de substance dans très peu de dissolvant : c'est naturellement à ce mode opératoire que s'est arrêté Pregl. La détermination est faite sur 7 à 10 mgr. de substance, la quantité de solvant employée est de 1^{cc},5. L'appareil (*Fig.* 10) a été fort bien étudié pour que la déter-

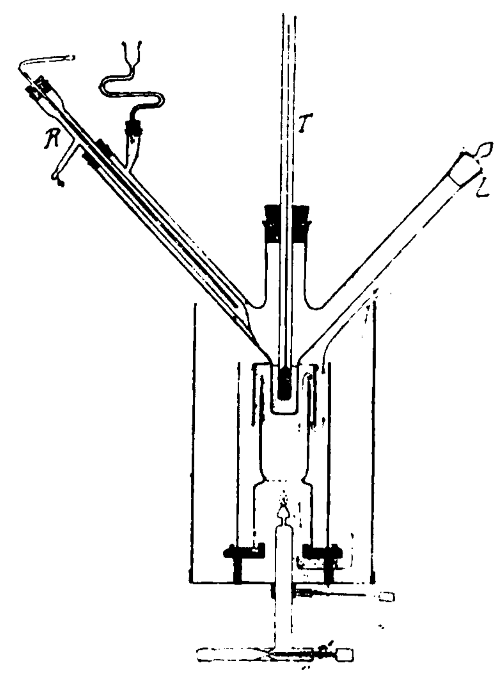


Fig. 10. — *Appareil pour la détermination des poids moléculaires.* — T thermomètre plongeant dans le liquide, R réfrigérant, L tube latéral pour l'introduction de la substance.

mination de la température d'ébullition ne présente pas de cause d'erreur; c'est en effet un *courant d'air chaud animé d'un mouvement uniforme* qui circule autour du petit récipient où se trouve le solvant porté à l'ébullition. Le thermomètre employé est celui de Beckmanu, mais de dimension très réduite.

La substance est pastillée dans une petite presse pour que son introduction dans l'appareil soit facile et rapide, quelques minutes suffisent pour obtenir la constance de la température. Les résultats obtenus sont très suffisamment exacts (1).

(1) Je signale que récemment Rast a décrit une micro-méthode de détermination du poids moléculaire par la détermination du *point de fusion* de la substance en dissolution daus du camphre. — K. Rast, Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung im Schmelzpunkts-Apparat. Arbeiten mit ausserst geringen Mengen. (*Ber. der deutschen chem. Ges.*, 1922, t. **55**, p. 3727-3728.)

IV. — Applications.

Ayant passé en une revue rapide les méthodes micro-analytiques, nous arrivons au terme de l'exposé que j'avais à vous faire dans cette conférence; vous avez pu ainsi vous rendre compte de l'importance de l'œuvre de Pregl et de l'intérêt que présente son étude. Cet intérêt réside, aussi bien dans la généralité des techniques que dans leur établissement et leur rigoureuse mise au point, et le chimiste, quel que soit le domaine spécialisé qu'il cultive, trouvera certainement à y glaner. J'en veux immédiatement pour preuve trois applications qui en ont été faites dans mon Institut et qui relèvent respectivement : de la chimie minérale, de la chimie organique, de la chimie biologique. Elles sont trop démonstratives pour que vous n'en tiriez pas tout l'enseignement qu'elles comportent et je tiens à les résumer très brièvement devant vous.

Dans le domaine de la chimie minérale, il s'agit de l'analyse d'une substance précieuse : le diamant. On sait que cette analyse a toujours pour but la détermination, aussi exacte que possible du poids d'acide carbonique fourni par un poids connu de diamant. Toute une série de recherches, aussi coûteuses que délicates ont été entreprises par des chimistes éminents du siècle dernier qui ont nom Dumas et Stas, Roscoe, Ch. Friedel. La quantité de diamant employé par chacun des expérimentateurs a été de l'ordre de plusieurs grammes.

J'ai songé, non dans un but d'application immédiate (1), mais simplement pour bien mettre en opposition les moyens mis en œuvre, à reprendre cette analyse en la conduisant micro-analytiquement.

Comme matériel d'études tout d'abord, au lieu des grammes qui étaient nécessaires à nos devanciers, quelques milligrammes ont suffi; les expériences dans ces conditions, ne sont plus, à proprement parler, coûteuses.

Quant à la réalisation expérimentale, poursuivie avec l'aide de mon préparateur, M. Guillemet, elle est d'une simplicité extrême; l'appareil est celui décrit plus haut pour la détermination du carbone et de l'hydrogène (micro-Liebig), le petit diamant mis en expérience brûle en quelques minutes, et en opérant dans un tube de quartz transparent on assiste à sa combustion. L'opération se poursuit sans le moindre à-coup, avec une régularité parfaite, si parfaite qu'elle fait de cette analyse une des plus simples qui se puisse imaginer; il est inutile d'entrer dans les détails, on les trouvera dans notre mémoire (2).

(1) Inutile de dire que ce serait demain le cas, si un expérimentateur tentait et réussissait une reproduction artificielle du diamant; il aurait nécessairement à en fixer la composition, et on voit de suite, sans qu'il soit nécessaire d'insister, de quel secours serait pour lui la micro-analyse.

(2) Maurice Nicloux et R. Guillemet. Application de la micro-analyse à la combustion du diamant, *Bull. Soc. chim. de France* (4), 1924, t. 35, p. 225-228.

Quant aux résultats de nos analyses, le tableau que voici, qui les résume, me dispense, je crois, de tout commentaire.

Poids du diamant brûlé	CO^2 pesé	CO^2 calculé
mgr	mgr	mgr
3,976	14,615	14,578
1,826	6,680	6,695
2,860	10,470	10,486
6,433	23,567	23,587

Une seconde application, cette fois du domaine de la chimie organique, a trait à l'analyse des schistes. Mon collègue de la Faculté des Sciences, le Professeur Gault, avait entrepris, avec l'aide de son préparateur M. Pfersch, une étude de sept échantillons de schistes de la région d'Autun. La détermination du carbone et de l'hydrogène était une des premières données qu'il s'agissait de fixer.

On constata immédiatement que les résultats des combustions, conduites suivant la technique classique, et avec toutes les variantes dont elle est susceptible, étaient foncièrement discordants, du moins en ce qui concerne le carbone. Pour un schiste déterminé, les différences entre les résultats d'une même analyse pouvaient affecter de plusieurs unités le pourcentage du carbone; pour l'un d'entre eux les chiffres varièrent du simple au double.

Or, les résultats fournis par la micro-analyse furent, eux, d'emblée, concordants et les chiffres de carbone présentèrent cette particularité frappante d'être, pour chacun des sept schistes analysés, toujours égaux ou supérieurs au chiffre supérieur obtenu en macro-analyse. En définitive, la macro-combustion avait tous les caractères, en ce qui concerne le carbone, d'une combustion incomplète; disons que cette hypothèse fut reconnue exacte par la suite. MM. Gault et Pfersch, en opérant dans de grands tubes de quartz, puis en augmentant, d'une part, la durée de la combustion et en élevant, d'autre part, la température, ont pu retrouver les chiffres de la micro-analyse (1).

La troisième application est, nous l'avons dit, du domaine de la chimie biologique.

Le dosage de l'urée dans le sang présente un très grand intérêt physiologique et pathologique. Pour effectuer un dosage rigoureux on utilise la belle réaction indiquée par Fosse, qui consiste à précipiter l'urée à l'état de dixanthylurée au moyen du xanthydrol; ce composé insoluble dans les conditions indiquées par Fosse a un poids moléculaire égal à sept fois celui de l'urée; malgré cela, la quantité d'urée contenue normalement dans le sang étant fort petite (de l'ordre de $0^{mgr},3$ par centimètre cube) la nécessité d'opérer sur 20 cc. de sang s'impose pour un macro-dosage. Le micro-dosage,

(1) H. Gault et Maurice Nicloux (en collaboration avec R. Guillemet et G. Pfersch). L'application de la micro-analyse à l'analyse élémentaire des combustibles. *Bull. Soc. chim. de France* (4), 1923, t. 33, p. 1299-1304.

au contraire, se fera très exactement sur des quantités de sang 10 ou 20 fois moindres, et 1 ou 2 cc. suffisent. La filtration du précipité est la seule partie délicate de l'opération, elle est faite en suivant rigoureusement la technique indiquée par Pregl pour la filtration du sulfate de baryte dans le dosage du soufre (Voir plus haut) : le précipité est recueilli dans un micro-creuset de Nenbauer, (petit creuset de Gooch en platine dont la couche filtrante est constituée par de la mousse de platine) desséché dans une micro-étuve et pesé (1).

CONCLUSIONS.

La micro-analyse organique quantitative permet de réduire le poids de la substance à analyser à quelques milligrammes; la technique ne comporte aucune difficulté spéciale, à aucun moment elle ne revêt ce caractère pénible que connaît le chimiste surveillant pendant une demi-journée une longue grille à analyse portée au rouge; dans le même temps, sans peine comparativement, le micro-analyste fera trois ou quatre combustions; c'est tout dire à ce point de vue.

Ainsi, à l'économie, capitale dans certains cas, d'une substance qui peut être précieuse à plus d'un titre, s'ajoute l'économie de temps qui provient de la rapidité des opérations d'analyse; les résultats, enfin, sont d'une exactitude qui ne laisse rien à désirer.

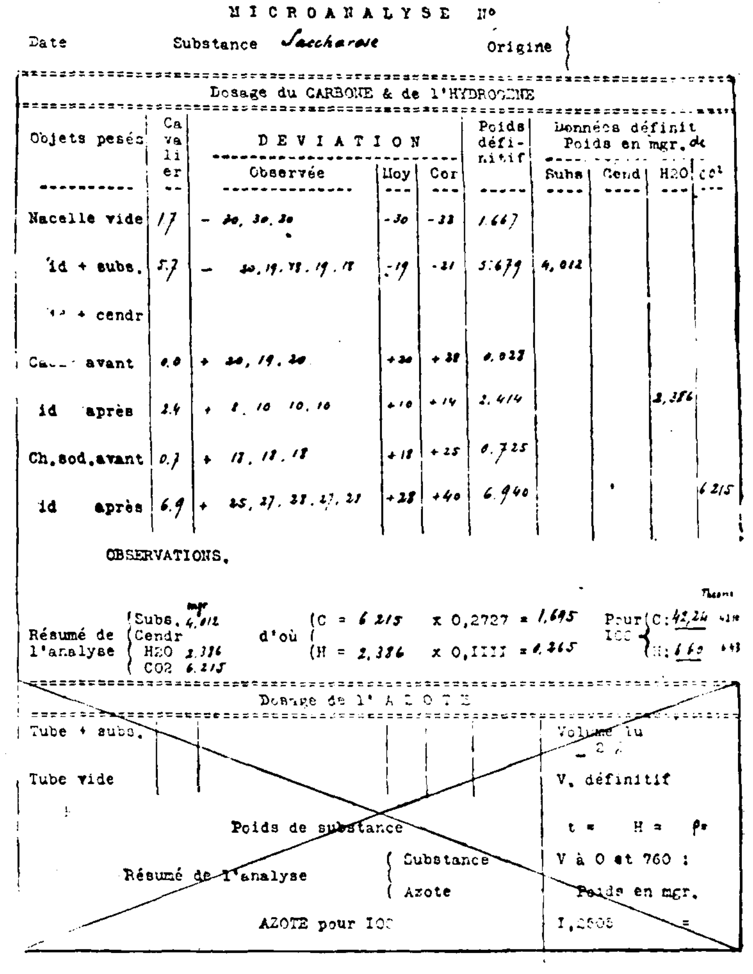
Pour nous, qui pratiquons la micro-analyse à l'Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg depuis plus de trois années, qui en avons reconnu tout de suite les multiples avantages, qui en avons fait des applications ressortissant à la fois au domaine de la chimie biologique, organique ou minérale, nous ne saurions trop la recommander. Nous sommes en effet convaincu que le chimiste possède dans ces nouvelles techniques un remarquable instrument de travail dont, pour si peu qu'il s'y intéresse et l'utilise, il appréciera tout le prix.

(1) Maurice NICLOUX et Georges WELTER. Micro-analyse quantitative gravimétrique de l'urée. Application au dosage de l'urée dans 1 cc. de sang. *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 1490 et *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. **4**, pp. 128-142.

ADDENDUM.

Addendum.

La consignation des chiffres fournis par une micro-analyse m'a préoccupé à juste titre. Pour éviter des pertes de temps, et faciliter l'établissement et le classement des documents analytiques, j'ai fait établir des feuilles d'analyse où il suffit de transcrire la série



MICROANALYSE N°

Date Substance *Saccharose* Origine

Dosage du CARBONE & de l'HYDROGENE

Objets pesés	Cavalier	DEVIATION Observée	Moy	Cor	Poids définitif	Données définit Poids en mgr. de Subs	Cendr	H2O	CO²
Nacelle vide	1.7	− 30, 30, 30	−30	−33	1.667				
id + subs.	5.7	− 20, 19, 18, 19, 18	−19	−21	5.679	4,012			
id + cendr									
Ca... avant	0.0	+ 20, 19, 20	+20	+22	0.022				
id après	2.4	+ 8, 10, 10, 10	+10	+14	2.414			2,386	
Ch. sod. avant	0.7	+ 18, 18, 18	+18	+25	0.725				
id après	6.9	+ 25, 27, 28, 27, 27	+28	+40	6.940				6.215

OBSERVATIONS.

Résumé de l'analyse: Subs. 4.012 mgr; Cendr; H2O 2.386; CO2 6.215

d'où: C = 6.215 x 0,2727 = 1.695; H = 2.386 x 0,1111 = 0.265

Pour 100: C: 42,24 (Théorie 42.10); H: 6.60 (6.43)

Dosage de l'AZOTE

Tube + subs. — Volume lu — 2 %

Tube vide — V. définitif

Poids de substance — t = H = p =

Résumé de l'analyse { Substance / Azote } — V à 0 et 760 :

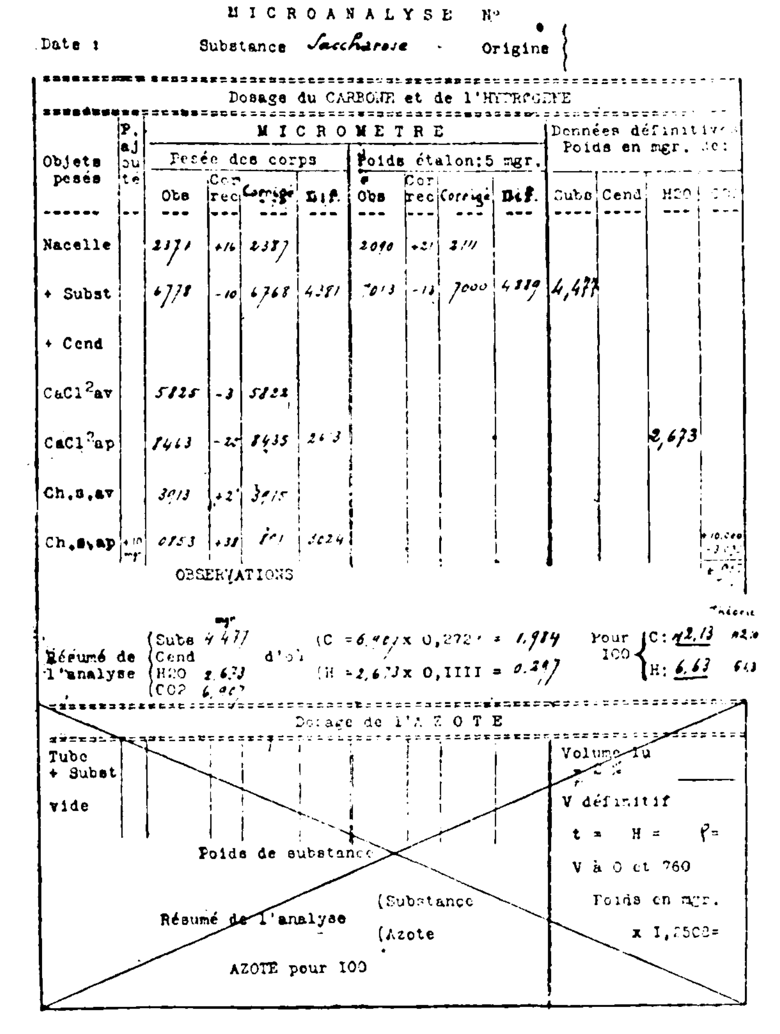
Poids en mgr.

AZOTE pour 100 — 1,2505 =

Fig. 11. — *Feuille d'analyse pour la micro-balance de Kuhlmann.*

des chiffres observés au cours des manipulations, du moins pour le micro-Liebig et le micro-Dumas.

Ces feuilles (*Fig.* 11 *et* 12), format machine à écrire, sont représentées en réduction par les figures ci-dessous, avec les résultats fournis par deux analyses de saccharose; elles ont été établies, avec les variantes nécessaires, aussi bien pour la balance de Longue que pour la balance de Kuhlmann et elles nous ont rendu jusqu'ici les plus grands services. Nous ne saurions trop conseiller leur emploi.



MICROANALYSE N°

Date : Substance *Saccharose* Origine

Dosage du CARBONE et de l'HYDROGENE

Objets pesés	P. ajouté	MICROMETRE — Pesée des corps: Obs	Correc	Corrigé	Dif.	Poids étalon: 5 mgr.: Obs	Correc	Corrigé	Dif.	Données définitives, Poids en mgr. de: Subs	Cend	H2O	[illegible]
Nacelle		2371	+16	2387		2090	+21	2111					
+ Subst		6778	-10	6768	4381	7013	-13	7000	4889	4,477			
+ Cend													
$CaCl^2$ av		5825	-3	5822									
$CaCl^2$ ap		8463	-28	8435	2613							2,673	
Ch. s. av		3013	+2	3015									
Ch. s. ap	+10 mgr	0153	+31	[illegible]	3024								+10.000 [illegible]

OBSERVATIONS

Résumé de l'analyse (Subs 4,477 mgr, Cend, H2O 2,673, CO2 6,907) d'où (C = 6,907 x 0,2729 = 1,884; (H = 2,673 x 0,1111 = 0,297. Pour 100 { C: 42,13 (théorie 42,1); H: 6,63 (6,4)

Dosage de l'AZOTE

Tube + Subst

vide

Poids de substance

Résumé de l'analyse (Substance (Azote

AZOTE pour 100

Volume lu

V définitif

t = H = ρ =

V à 0 et 760

Poids en mgr.

x 1,2508 =

Fig. 12. — *Feuille d'analyse pour la micro-balance apériodique de Longue.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JUILLET 1924.

Présidence de M. Ch. Moureu, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Albert Couderc, 1, rue Grandville, à Nancy.
M. Edouard Barre, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 16, rue des Arts, à Toulouse.
M. Enrique Moles, professeur à l'Université de Madrid, Jordan, 23, à Madrid.
M. Merejkowsky, chimiste, ancien professeur à Pétrograd, 30, rue de Châteaudun, à Paris.
M. le Dr A. Titoff, 10, rue de La Motte-Piqnet.

Sont proposés et nommés membres titulaires :

Don Juan Alvarey Casariego, directeur du laboratoire municipal de Avilés, présenté par M. Benito A. Buylla et E. Fourneau.
M. Paul Leboucq, 31, rue Claude-Bernard, présenté par MM. Ch. Moureu et Delange.

Un pli cacheté a été déposé, par MM. Javillier et Allaire, à la date du 25 juillet 1924.

Etude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (XIII). Sur les formes tautomères de l'ésérine.

MM. Max et Michel Polonovski, poursuivant leurs recherches sur la constitution de l'ésérine, exposent les nouveaux résultats auxquels ils sont parvenus.

L'étude de l'iodométhylation dans la série hydrée, et aussi la manière de se comporter des divers dérivés de l'ésérine à l'hydrogénation catalytique en présence de Pd, leur ont fait abandonner l'hypothèse d'une double liaison facilement hydrogénable dans le noyau pyrrolique, et les ont mis sur la voie d'un nouveau schéma de constitution de ces corps. Il résulte, en effet, de leurs recherches 1° que l'ésérine et l'eséréthol n'additionnent pas de H en milieu neutre ou alcalin, et n'en fixent *qu'une molécule* en milieu acide.

2° Que les sels ammoniums quaternaires de ces bases se réduisent, au contraire, quelle que soit la réaction du milieu, et ne fixent également que H^2, *cette hydrogénation s'accompagnant de la rupture du noyau hétérocyclique.*

3° Que l'éséréthоlméthine et son iodométhylate se réduisent, eux, en milieu neutre, et que la réduction porte ici sur le groupement OH de ces pseudobases, qui est réduit en H^2.

4° Que l'hydroésérine et l'hydroéséréthol se comportent à l'iodométhylation comme des bases secondaires. Ce fait les oblige à admettre que l'hydrogénation de l'ésérine ne consiste pas en une addition de H^2 à une double liaison, mais n'est en réalité qu'une ouverture d'un noyau hétérocyclique.

On est alors conduit à représenter l'éséréthоlméthine et son dérivé hydré par les schémas :

Éséréthоlméthine — Hydroéséréthоlméthine

et à formuler la réduction de l'ésérine et de l'éséréthol de la façon suivante :

Ésérine — Hydroésérine

La facilité avec laquelle l'ésérine et ses dérivés donnent en se réduisant par ouverture du noyau cyclique une base secondaire, a suggéré l'idée que la rupture de ce noyau pouvait préexister déjà dans l'ésérine elle-même, qui, suivant le milieu, réagirait sous une forme cyclique ou sous une forme ouverte :

Forme cyclique : ésérine — Forme ouverte : ésérinol

Cette hypothèse rendrait compte de l'action sur l'éséroline : 1° des isocyanates (formation d'urées); 2° de l'acide nitreux (formation de nitrosamines) et 3° du chlorure de benzoyle (obtention

de dérivés benzoylés), réactions qui ne cadrent pas avec le caractère de base tertiaire.

Le produit final de la dégradation de Hofmann, l'*éthésérolène*, est facilement réduit en milieu neutre ou acide fixant H^2 pour donner l'*hydroéthésérolène*, neutre au tournesol, mais capable de donner des sels stables et bien cristallisés. Ce même hydroéthésérolène peut s'obtenir directement par dégradation de l'iodométhylate d'hydroésérétholméthine, ce qui prouve indiscutablement que la réduction de l'éthésérolène a porté sur le groupement OH :

Iodométhylate d'ésérétholméthine

Éthésérolène

Hydroéthésérolène

Iodométhylate d'hydroésérétholméthine

Le fait que l'hydroéthésérolène ne se laisse plus réduire à son tour ne cadre pas bien avec la présence d'uue double liaison éthylénique et peut-être faudrait-il admettre une cyclisation cyclopentanique ?

Les auteurs décrivent les différents composés hydrés et leurs chlorozincates, ainsi que les nombreux dérivés qu'ils ont préparé dans la série de l'ésérine : hydrate d'ésériue (F. 82°), dérivé sodique de l'ésérétholméthine, cyanésérétholméthine :

nitrosoésérine et nitrosoéséréthol :

CH^2 — CH — CH^2 — CH^2 — $CHOH$ — OC^2H^5 — NCH^3 — $N-NO$ — CH^3

et benzoyléséréthol :

CH^2 — CH — CH^2 — CH^2 — $CHOH$ — OC^2H^5 — NCH^3 — $N-COC^6H^5$ — CH^3

Sur la préparation de l'acide β-chloropropionique.

MM. Charles Moureu et René Chaux donnent, sur la préparation de l'acide β-chloropropionique, des renseignements pratiques qui feront l'objet d'un prochain mémoire.

Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques du soufre et de ses composés. Généralisation du phénomène.

La théorie de la catalyse d'autoxydation, donnée précédemment par MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, laisse prévoir que : 1° tout corps, placé dans des conditions telles qu'il soit facilement oxydable, doit pouvoir fonctionner comme catalyseur d'autoxydation; 2° tout catalyseur d'autoxydation ainsi défini doit pouvoir fonctionner, suivant les circonstances, comme catalyseur négatif (retardateur, ou antioxygène) ou comme catalyseur positif (accélérateur, ou prooxygène).

A ce double point de vue, l'étude du soufre et de ses composés, qui a été entreprise par MM. Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et M. Badoche, présentait un intérêt tout particulier : *a)* les dérivés du soufre offrent une extrême variété, tant en chimie minérale qu'en chimie organique; *b)* on y trouve une gamme d'oxydabilité fort étendue, depuis des corps spontanément inflammables jusqu'aux corps résistant à l'action de réactifs oxydants; *c)* le soufre s'y rencontre dans des degrés divers d'oxydation; *d)* enfin, les composés sulfurés ont une importance de tout premier ordre, en biologie, au regard des phénomènes d'oxydation.

Les auteurs ont recherché les propriétés catalytiques de plus de cent composés sulfurés très variés, vis-à-vis d'aldéhydes, comme l'aldéhyde benzoïque et l'acroléine, d'hydrocarbures, comme le

styrolène et l'essence de térébenthine, ou de produits divers comme l'huile de lin et le sulfite de sodium.

Un nombre considérable de mesures ont été effectuées. Voici quelques-uns des essais les plus instructifs.

ALDÉHYDE BENZOIQUE. — *Le soufre libre se comporte comme un antioxygène des plus puissants*, comparable à l'hydroquinone. Une action retardatrice notable apparaît encore à la dose de 1/100.000.

Chose curieuse, le soufre, si actif vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, se montre presque inerte vis-à-vis des autres corps autoxydables étudiés. Cette anomalie peut être interprétée par l'insuffisante activité des peroxydes formés par ces corps avec l'oxygène, alors que le peroxyde d'aldéhyde benzoïque, plus énergique, triomphe de l'inertie chimique présentée par le soufre à la température ordinaire. A température plus élevée le soufre devient plus réactif et l'on doit s'attendre à voir apparaître des propriétés catalytiques plus sensibles : en fait, ce résultat a été observé par Siebeneck dans l'autoxydation des paraffines au-dessus de 100°, autoxydation qui est entravée par la présence de traces de soufre libre.

Le comportement du sesquisulfure de phosphore a, lui aussi, une grande importance théorique, en raison de l'extrême oxydabilité de ce composé : formé par l'union de deux éléments très avides d'oxygène, il est autoxydable et s'enflamme même spontanément à température peu élevée. *Ce composé si oxydable empêche l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, c'est un antioxygène très actif.*

D'autres composés sont antioxygènes ; sont à citer parmi les plus énergiques : divers dérivés de l'acide xanthogénique, $SC{<}{}^{OH}_{SH}$, surtout l'éthylxanthogénanilide $SC{<}{}^{OC^2H^5}_{NH\text{-}C^6H^5}$ (les propriétés antioxygènes du méthylxanthogénate de méthyle, et des analogues, avaient été prévues par Delépine), le thiophénol (beaucoup plus actif que le phénol), la diphénylthiourée, de nombreux sulfures minéraux, l'éthylmercaptan, les sulfures et disulfures d'alcoyle, etc.

Des catalyses positives ont été également observées, quoique beaucoup moins fréquemment que les négatives : le sulfure de manganèse vert est fortement accélérateur de l'oxydation, alors que le sulfure rose, utilisé à l'état humide, s'est montré retardateur. Rapprochées des recherches classiques de Gabriel Bertrand sur le rôle du manganèse dans les réactions oxydasiques, ces expériences sont de nature à jeter une lumière nouvelle sur les phénomènes d'oxydation dans les organismes vivants. C'est ainsi que l'on ne doit pas considérer la présence de l'ion manganèse comme apportant nécessairement une accélération des oxydations, l'ion négatif qui l'accompagne peut jouer un rôle prépondérant : d'ailleurs, alors que le chlorure de manganèse est accélérateur de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, l'iodure du même métal est retardateur.

AUTRES MATIÈRES AUTOXYDABLES. — Des phénomènes de catalyse positive et de catalyse négative ont été également observés dans cha ue cas : les catalyseurs signalés ci-dessus comme les lus

actifs, se montrant généralement très actifs (sauf le soufre). soit dans un sens, soit dans l'autre, mais sans que l'on puisse prévoir ce sens avant l'exécution des essais.

Des expériences en relations plus étroites avec les oxydations biologiques sont actuellement en cours.

En terminant, les auteurs font observer que les résultats de l'étude des catalyseurs prennent une complexité croissante au fur et à mesure que se complique la nature des groupements qui créent la fonction catalytique dans la molécule. Mais, loin d'être un obstacle, cette diversité des données expérimentales fournit un précieux élément d'investigation.

Transposition moléculaire.
Déshydratation du triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1.

Afin de compléter et d'élargir l'étude qu'elle poursuit sur les migrations qui se produisent lorsque l'on déshydrate les alcools de formule :

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix} > \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - C \begin{matrix} \diagup R_1 \\ - R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix}$$

Mme Ramart a préparé, puis déshydraté le triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1 :

$$(C^6H^5)^2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ - CH^2C^6H^5 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Il fond à 100-101°.

La déshydratation a été effectuée :

1° Par action du mélange : chlorure d'acétyle et anhydride acétique :

2° En chauffant l'alcool en présence d'agglomérés de terre d'infusoires.

A l'aide de la 1re méthode on obtient deux carbures fondant l'un à 110° et l'autre à 90°; à l'aide de la 2e méthode il se forme également ces deux carbures mais la réaction principale consiste en une coupure de l'alcool en benzophénone et isobutylbenzène :

$$(C^6H^5)^2\underset{O}{C}\Big|\underset{H}{-}C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ - CH^2C^6H^5 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \longrightarrow (C^6H^5)^2{=}CO + (CH^3)^2CH\text{-}CH^2C^6H^5$$

L'étude directe des carbures n'a pas permis d'établir leur constitution. L'oxydation en est très laborieuse. Effectuée sur le carbure fondant à 110° soit au moyen de CrO^3 soit par MnO^4K, une petite quantité seulement de substance est atteinte par l'oxydant et est entièrement détruite; la plus grande partie du carbure reste inattaquée.

Si l'on traite le carbure P. F. 90° par HBr en solution acétique il se transforme intégralement en carbure P. F. 110°.

L'identification de ces carbures a été faite de la façon suivante : Si l'on suppose que la déshydratation du carbinol est précédée d'un échange entre le (OH) et l'un des radicaux fixé sur l'atome de C voisin de celui qui porte la fonction alcool, on peut concevoir pour chacun des carbures l'une des formules :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\!\!>C\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}=CH^2 \\ CH^3\end{matrix} \quad (I)$$

$$\uparrow$$

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\!\!>C\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix} \quad (A) - H^2O$$

$$(C^6H^5)^2\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}\text{-}C\!\!\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ -CH^2C^6H^5 \\ \diagdown CH^3\end{matrix} \quad \begin{matrix}\nearrow \\ \searrow\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C\text{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH^3 \\ CH^2C^6H^5\end{matrix} \quad (B) - H^2O$$

$$\swarrow \qquad \downarrow$$

$$(II) \quad \begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH^3 \\ =CH\text{-}C^6H^5\end{matrix} \qquad \begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C\text{-}C\!\!<\!\!\begin{matrix}=CH^2 \\ CH^2C^6H^5\end{matrix} \quad (III)$$

En réalité la formule III peut être écartée car l'on sait que l'oxhydryle s'élimine de préférence avec un H fixé sur un carbone secondaire plutôt qu'avec un H provenant d'un carbone primaire.

Les alcools (A) et (B) ont été préparés puis déshydratés.

L'alcool (A) ou triphényl-3.3.4-méthyl-2-butanol-2, obtenu par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther de l'acide benzyldiphénylacétique, constitue un liquide bouillant à 225-230° s/5 mm. Par déshydratation il donne un carbure ne cristallisant pas et qui distille à 195-200° s/3 mm.

Le fait que ce carbure est un liquide permet d'écarter la formule (I) pour les carbures de transposition qui fondent respectivement à 110° et 90°.

L'alcool (B) ou triphényl-1.3.3-méthyl-2-butanol-2 se forme quand on condense le chlorure de benzylmagnésium sur la diphényl-2.2-butanone-1, il fond à 78° et bout à 230° s/3 mm. Déshydraté dans les mêmes conditions que le triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1 il a donné deux hydrocarbures fondant à 110° et 90° et qui sont identiques aux carbures de transposition.

L'ensemble de ces faits permet d'attribuer aux produits de déshydratation du triphényl-1.1.3-diméthyl-2.2-propanol-1 la formule du triphényl-1.3.3-méthyl-2-butène-1 et de penser qu'ils constituent les deux stéréoisomères que la théorie permet de prévoir.

Tout semble donc se passer dans la première de ces déshydra-

tation comme s'il y avait échange entre un radical CH^3 et l'anhydryle :

$$(C^6H^5)^2C(OH)-C(CH^3)^2-CH^2C^6H^5 \longrightarrow \frac{(C^6H^5)^2}{CH^3}{>}C-C(OH){<}\frac{CH^3}{CH^2C^6H^5} \longrightarrow$$

$$\frac{(C^6H^5)^2}{CH^3}{>}C-C{<}\frac{CH^3}{CH-C^6H^5} \quad .$$

Le mécanisme de cette transposition peut aussi s'expliquer en considérant la formation intermédiaire d'un composé triméthylénique. Cependant quel que soit le mode de déshydratation employé nous n'avons pu mettre en évidence un produit autre que les carbures fondant à 110° et 90°.

Le mécanisme de la transposition pinacolique et des réactions intramoléculaires analogues.

M. A. Gillet signale qu'il a été amené à concevoir les transpositions de la pinacone et de l'alcool pinacolique, — ainsi que leurs analogues, — comme résultant de la formation intermédiaire d'un composé intramoléculaire d'oxonium (oxygène quadrivalent).

L'auteur développe son idée à l'aide d'un certain nombre d'exemples :

1° $CH^2{:}CH^2 \underset{+\,H^2SO^4}{\rightleftarrows} \overset{HSO^3-O-H}{CH^2-CH^2}\ (a) \rightleftarrows \overset{HSO^3-O-H}{CH^2-CH^2} \rightleftarrows \overset{HSO^3-O\qquad H}{CH^2-CH^2}$

la formule *(a)* représenterait la structure du composé intermédiaire instable observé par M. Damiens dans cette réaction. Les chorhydrates *instables* de pinène et de camphène auraient des structures analogues $\overset{Cl-H}{>C-C<}$. (La trivalence des halogènes jouerait ainsi dans les transpositions des molécules halogénées le même rôle que la quadrivalence de l'oxygène dans les molécules hydroxylées) :

2° $CH^3-CH^2-CH=CH^2 \longrightarrow CH^3-CH^2-\overset{H-O-H}{CH-CH^2} \longrightarrow$

et $CH^3-CH^2-CH^2-\overset{OH}{CH^2} \xrightarrow{\text{(acides)}} CH^3-CH^2-\overset{H-O-H}{CH-CH^2} \longrightarrow$ } $\longrightarrow$

$CH^3-CH^2-\overset{H-O-H}{CH-CH^2} \longrightarrow CH^3-CH^2-\overset{OH}{CH}-CH^3 \longrightarrow CH^3-CH=CH-CH^3$

à cet exemple se rattachent un grand nombre de cas de migration de la double liaison :

3°

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad OH \\ CH^3\text{-}CH-CH^3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2\text{--}O\text{-}H \\ CH^3\text{-}CH-CH^2 \end{array} \longrightarrow$$

$$\left[\longrightarrow \begin{array}{c} CH^3\text{-}O\text{-}H \\ CH^3\text{-}CH-CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \quad CH^3 \\ CH^3\text{-}CH-CH^2 \end{array}\right] \longrightarrow CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$$

de même, les transpositions des cycloalcoylcarbinols avec agrandissement du cycle.

4°

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad OH \\ (CH^3)^2C---CH^2 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} CH^3\text{--}O\text{-}H \\ (CH^3)^2C---CH^2 \end{array} \rightleftarrows$$

$$\left[\rightleftarrows \begin{array}{c} CH^3\text{--}O\text{-}H \\ (CH^3)^2C---CH^2 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} OH \quad CH^3 \\ (CH^3)^2C---CH^2 \end{array}\right] \rightleftarrows (CH^3)^2C{=}CH\text{-}CH^3$$

transposition rétropinacolique, et

5°

$$\begin{array}{c} O \\ (CH^3)^3C\text{-}C\text{-}CH^3 \end{array} \leftrightarrows \begin{array}{c} CH^3 \quad OH \\ (CH^3)^2C---C(OH)\text{-}CH^3 \end{array} \leftrightarrows$$

$$\begin{array}{c} CH^3\text{--}O\text{-}H \\ (CH^3)^2C---C(OH)\text{-}CH^3 \end{array} \leftrightarrows$$

$$\left[\leftrightarrows \begin{array}{c} CH^3\text{--}O\text{-}H \\ (CH^3)^2C---C(OH)CH^3 \end{array}\right] \leftrightarrows \begin{array}{c} OH \quad CH^3 \\ (CH^3)^2C---C(OH)\text{-}CH^3 \end{array} \leftrightarrows$$

$$CH^2{=}C(CH^3)\text{-}C(CH^3){=}CH^2$$

transposition pinacolique.

6°

$$\begin{array}{c} OH \\ CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH^2 \end{array} \longrightarrow$$

$$\left[\longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH^2 \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CH{=}CH^2 \end{array}$$

réaction intramoléculaire dont l'auteur a groupé quelques exemples connus, sous le nom de « migration négative-1.3 » (exemple : transposition génaniol ⟶ linalool).

L'ensemble de ces diverses transpositions a fait l'objet d'études théoriques parue dans le *Bulletin* de la Société chimique de Belgique : l'hypothèse des composés intramoléculaires d'oxonium est postérieure à ces premiers essais. Cette hypothèse peut interpréter,

— d'une manière extrêmement générale, — les réactions intramoléculaires ou autres dérivés oxygénés et halogénés. Elle est conforme aux conceptions qui tendent à ramener toute réaction à deux ordres de phénomènes : *a)* dissociation ou association, pendant lesquelles la valence d'un élément varie ; *b)* changements de position des atomes ou radicaux autour d'un même atome plurivalent.

Autoxydation de l'aldéhyde crotonique.
Préparation de l'acide crotonique.

En oxydant l'aldéhyde crotonique par un courant gazeux d'oxygène, ou en agitant l'aldéhyde dans l'oxygène, Mlle Duchesne et M. Delépine ont obtenu de l'acide crotonique avec un rendement convenable. La préparation de cet acide devient donc abordable, puisque M. Delépine a déjà indiqué une méthode excellente de préparation de l'aldéhyde.

Les auteurs exposent ensuite que si l'on emploie certains solvants, l'oxydation ne porte que sur une fraction de l'aldéhyde et qu'à partir d'une certaine dilution, elle n'a plus lieu du tout. Autrement dit, l'aldéhyde, pris seul, s'oxyde, alors que certaines de ses dilutions ne sont pas touchées.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 JUILLET 1924.

Présidence de M. Sisley, *président.*

Recherches sur la stabilité des alcools tertiaires.

MM. Grignard et Chambret se sont proposé d'étudier la stabilité de quelques types d'alcools tertiaires, principalement au point de vue du phénomène de dédoublement cétonique, signalé dans quelques cas très simples par l'un deux, en collaboration avec Escourrou et avec Dubien. Ils ont été ainsi amenés à préparer quelques alcools nouveaux et à examiner à nouveau divers alcools déjà connus.

L'allylacétone leur a fourni, par action des organomagnésiens, des alcools γ-éthyléniques :

Méthyl-butyl-γ-buténvl-carbinol P. E. 95°/15 mm.; 199°/750 mm.

Méthyl-isoamyl-γ-butényl-carbinol P. E. 98-99°/13 mm.

Méthyl-phényl-γ-butényl-carbinol P. E. 121-123°/11 mm.; 246°/747 mm.

Méthyl-benzyl-γ-butényl-carbinol P. E. 142°/16 mm.

Par ébullition prolongée à reflux, ou passage entre 300° et 500° sur Al^2O^3, MgO, MnO, ces alcools donnent des hydrocarbures correspondants et peu de coupure cétonique. Le carbinol phénylé ne donne même que l'hydrocarbure.

Ils résistent à la distillation sur la potasse solide, mais l'acide sulfurique les déshydrate sous formation de cétone.

Deux alcools β-éthyléniques, préparés en partant de la méthyl-allylcétone, ont été également examinés : le méthyl-propyl-allyl-carbinol et le méthyl-phényl-allyl-carbinol. En opérant comme précédemment, le premier ne donne que l'hydrocarbure, le second donne un peu d'acétophénone.

Même un alcool saturé, le méthyldibutylcarbinol (P.E. 87-88°/10mm), par passage sur Al^2O^3, entre 300° et 500°, a donné un peu de cétone.

Ces recherches continuent.

Condensations par les alcoolates magnésiens mixtes.

En partant de l'observation faite récemment par V. Grignard et Dubien (*C. R.*, 1923, t. **177**, p. 299), MM. Grignard et Fluchaire ont commencé l'étude systématique de l'action condensante des alcoolates magnésiens mixtes, ROMgX, sur diverses fonctions chimiques et, tout d'abord, sur les aldéhydes et les cétones.

L'activité des alcoolates varie avec la classe de l'alcool et avec la grandeur du radical. Ce sont les alcoolates primaires qui sont les plus actifs et, parmi ceux-ci, les premiers termes sont les plus faibles, probablement d'ailleurs parce qu'ils sont peu solubles. L'aptitude condensante croît aussi des alcoolates chlorés aux alcoolates iodés, mais ces derniers, par les traces d'iode qu'ils introduisent, favorisent les déshydratations.

Avec les aldéhydes, les résultats sont qualitativement analogues à ceux de Tischtchenko, c'est-à-dire qu'on obtient à la fois l'alcool, l'éther-sel et la condensation éthérée d'une molécule d'alcool avec une mol. d'aldéhyde.

Les cétones donnent surtout le cétol et les méthylcétones se condensent beaucoup plus facilement que les autres.

Cétol de la méthyléthylcétone : P. E. 85°/15 mm. $D_{18}^{18}=0,9315$.

Cétol de la méthylpropylcétone : P. E. 110°/15 mm. $D_{18}^{18}=0,9076$.

Cétol de la diéthylcétone : P. E. 105°/14 mm. $D_{18}^{18}=0,9175$.

Déshydratés par l'acide oxalique, les cétols donnent les cétones éthyléniques correspondantes qui étaient déjà connues.

Par les alcalis, ils régènèrent la cétone initiale.

Le brome les déshydrate et se fixe lentement.

L'hypoiodite de sodium ne donne pas d'iodoforme.

Dérivés 1-halogénés d'hydrocarbures acétyléniques vrais.

Comme suite à des recherches de V. Grignard et Ch. Courtot (*Bull.*, 1915, p. 228), MM. Grignard et Perrichon ont entrepris d'étudier plus complètement l'action du bromure et de l'iodure de cyanogène sur les carbures acétyléniques vrais.

L'iodure de cyanogène conduit aux dérivés 1-iodés que l'on peut

préparer également par action de l'iode sur le magnésien acétylénique. Les dérivés 1-bromés ne peuvent s'obtenir convenablement que par la méthode au bromure de cyanogène.

1-Bromo-heptine : P. E. 64°/19 mm. d_{17} = 1,1969.

1-Iodo-heptine : P. E. 90-92°/17 mm. d_{16} = 1,4701.

1-Bromo-undécine : P. E. 125°/16 mm. d_{22} = 1,1015.

1-Iodo-undécine : P. E. 148-150°/20 mm. d_{16} = 1,2725.

L'hydratation des dérivés bromés par les sels mercuriques conduit aux cétones bromo-méthylées correspondantes.

Bromo-méthyl-pentyl-cétone : P. E. 95-97°/17 mm.

Bromo-méthyl-nonyl-cétone : P. E. 146-150°/20 mm.

Le sodium enlève l'halogène et donne le dérivé sodé acétylénique.

La potasse alcoolique à 25 0/0, à l'ébullition, donne des résultats qualitativement analogues à ceux obtenus par Nef avec le bromophénylacétylène (*Lieb. Ann.* 1899, t. **308**, p. 305-314); il y a régénération partielle du carbure acétylénique vrai et formation de l'acide saturé correspondant.

Les dérivés iodés peuvent donner directement le magnésien correspondant.

Sur la forme énolique de la pulégone.

La récente publication de Bredt et Savelsberg (*J. prakt. Ch.*, 1924, t. **107**, p. 65) sur l'énolisation du camphre, aussi bien que la note de Rumeau (*Bull.* 1924, p. 762), sur la tautomérie céto-énolique engagent MM. Grignard et Savard à faire connaître, dès à présent, les premiers résultats de leurs recherches sur la pulégone.

Quand on fait réagir cette cétone sur un RMgX, on constate un dégagement gazeux abondant qui augmente régulièrement avec le poids du radical R et diminue quand celui de l'halogène augmente. Après hydrolyse (par AmCl + AmOH), on retrouve la pulégone initiale inaltérée, en quantité correspondante au dégagement gazeux (70 0/0 avec C^2H^5MgI).

Il se fait donc vraisemblablement l'énolate magnésien mixte. En traitant celui-ci par le chlorure de benzoyle, on a pu isoler le benzoate de l'énol (F. 230°) qui régénère, par saponification, la pulégone primitive.

En traitant l'énolate magnésien par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride propionique, on obtient directement la forme énolique libre, sans doute parce que les éthers-sels correspondants sont immédiatement hydrolysés par l'eau. Cet énol doit être sensiblement pur d'après son action sur CH^3MgBr. C'est un liquide d'odeur agréable, beaucoup plus fine que celle de la pulégone, bouillant 3° plus haut (79-80°/3 mm. au lieu de 76°) et pour lequel D_{16} = 0,9087 (au lieu de 0,9254) et n_D^{16} = 1,4769 (au lieu de 1,47026). Sa réfraction moléculaire est égale à 47,25, la théorie étant pour la forme cétonique 45,82 et pour la forme énolique 46,76. L'exaltation s'explique par la présence de deux doubles liaisons conjuguées.

On peut donc grâce à l'action énolisante des organomagnésiens sur la pulégone obtenir la forme énolique sensiblement pure. Inversement, les alcalis transforment l'énol en cétone. Quand on sapo-

nifle le benzoate de l'énol ou qu'on entraîne la forme énolique par la vapeur d'eau en milieu alcalin, on retombe sur la pulégone ordinaire. Il y a lieu de rechercher dans quelle mesure celle-ci représente un équilibre des deux formes et de préciser les conditions de la tautomérisation dans les deux sens.

Les auteurs se proposent, en outre, d'étudier les alcools qui résultent de l'action des RMgX sur la forme cétonique, ainsi que les hydrocarbures correspondants.

MM. A. Morel et A. Leulier exposent qu'ils avaient entrepris un travail ayant pour but l'étude des combinaisons du xanthydrol avec les édulcorants synthétiques, pour servir à l'identification de ceux-ci, mais qu'ayant été devancés par M. R. Fabre, en ce qui concerne la description du dérivé de la saccharine *(Bull. Soc. chim.* (4), t. **33**, p. 793), ils se bornent à celle de la *xanthyldulcine :*

$$CO\begin{cases}NH{-}C^6H^4O^2CH^5\\ NH{-}CH\begin{cases}C^6H^4\\ C^6H^4\end{cases}O\end{cases}$$

Ils ont préparé celle-ci, en additionnant une solution de 2 gr. de dulcine ou paraphénétholcarbamide (p. f. 173° au bloc de Maquenne) dans 40 cmc. d'alcool méthylique de 8 gr. de xanthydrol, dissous dans un mélange de 40 cmc. d'alcool méthylique et de 40 cmc. d'acide acétique, puis en recueillant après 4 heures d'attente et lavant à l'alcool méthylique le produit de condensation, qui se précipite très rapidement, cristallisé en fines aiguilles, avec un rendement de 3gr,63 pour 4 gr. prévus par la théorie.

La *xanthyldulcine*, ainsi obtenue, et séchée dans le vide sans recristallisation, qui ne paraît pas avantageuse à cause de la minime différence de ses solubilités dans le benzène à l'ébullition et à la température ordinaire, a donné à l'analyse :

I. Matière.....	0gr,2595	CO^2.....	0gr,6937	H^2O.....	0gr,1399
II. Matière.....	0,2012	CO^2.....	0,5355	H^2O.....	0,1087
III. Matière.....	0,2591	N.(19° — 744)................			18cc,9

Soit en centièmes :

	I	II	III	Calculé pour $C^{22}H^{20}O^{3}N^{2}$
C..............	72.90	72.58	»	73.33
H..............	5.98	5.99	»	5.55
N..............	»	»	8.17	7.77

Elle est fort peu soluble dans CH^3OH, C^2H^5OH, $CHCl^3$, ainsi que dans C^6H^6 (1gr,26 dans ce dernier à l'ébullition.

Son P. F. au bloc Maquenne est de 253°, il se différencie donc nettement de celui de la xanthylsaccharine, qui d'après R. Faine *(loc. cit.)* est pour le produit cristallisé dans le benzène de 199°.

Relations existant entre l'âge d'une cellulose et les propriétés de la nitrocellulose qu'elle fournit.

MM. L. Meunier et A. Breguet ont étudié les propriétés de la cellulose isolée de diverses régions du bois de peuplier par le procédé à la soude, ainsi que les propriétés de la nitrocellulose qui en dérive.

Le meilleur rendement en cellulose est obtenu avec le bois de la partie moyenne de l'aubier. La cellulose qui correspond au bois de cœur représente un produit tendre, relativement peu polymérisé, assez réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling et le plus gonflable par l'eau. Au contraire, la cellulose qui provient de l'aubier externe est une substance dure, fortement polymérisée, peu réductrice et la moins gonflable par l'eau.

Par nitration, les divers échantillons de cellulose fournissent, avec le même rendement, des nitrocelluloses présentant la même teneur en azote, mais des viscosités très différentes. Ces viscosités augmentent régulièrement, depuis l'échantillon correspondant au cœur du bois, jusqu'à l'échantillon correspondant à l'aubier externe. Très vraisemblablement, les nitrocelluloses à basse viscosité correspondent à des celluloses relativement simples, peu polymérisées; au contraire, les nitrocelluloses à haute viscosité dérivent de celluloses complexes, fortement polymérisées.

MM. L. Meunier et A. Breguet poursuivront leurs recherches sur d'autres matières premières, comme le coton et la moelle de sureau.

Application de l'étude précédente au fractionnement des nitrocelluloses ordinaires.

M. A. Breguet a appliqué la méthode de précipitation fractionnée des nitrocelluloses, telle qu'elle a été exposée par M. J. Duclaux et Mme Wollmann, à l'étude du vieillissement des collodions et du celluloïd. Il précipite une solution acétonique de celluloïd par addition progressive de benzène, ce qui lui fournit 4 précipités. Les deux premiers montrent une haute viscosité, le troisième et le quatrième une basse viscosité. Le premier précipité est nettement le plus riche en éthers nitrosulfuriques.

Après action modérée de la chaleur ou de la lumière sur un collodion ou sur un film de celluloïd, de même que pour une bande cinématographique altérée par l'usage, la teneur en azote des divers précipités n'est pas modifiée. Par contre, la portion à haute viscosité diminue, tandis que la portion à basse viscosité augmente. En même temps, il y a abaissement de la viscosité de tous les précipités.

L'auteur a étudié comparativement le vieillissement des collodions préparés à l'aide des diverses fractions isolées d'une nitrocellulose commerciale. Le collodion préparé à l'aide du premier précipité évolue plus lentement que tous les autres; ses micelles se déplacent le plus rapidement dans un champ électrique; enfin, l'addition d'une très petite quantité de rhodamine n'enraye pas

l'évolution, ce qui est le contraire de ce qu'on observe avec les collodions préparés à l'aide des autres précipités.

Les plus fines micelles d'un collodion, peu gonflées et peu polymérisées, contiennent les molécules de nitrocelluloses les plus simples; tandis que les plus grosses micelles, fortement gonflées et polymérisées, renferment les molécules nitrocellulosiques les plus complexes. La possibilité de fractionner une nitrocellulose commerciale paraît être liée, en partie, à la présence, dans la matière première employée à sa fabrication, de toute une gamme de celluloses, depuis les plus simples jusqu'aux plus compliquées.

En ce qui concerne la structure des collodions et du celluloïd, l'hypothèse emise par Sproxton et la théorie Duclaux sur la constitution des gels réversibles sont très vraisemblables. Dans ces produits, la structure réticulaire existe, le réseau est formé des plus grosses micelles et les alvéoles sont remplies par une dispersion des plus fines micelles dans le solvant de la nitrocellulose. Le vieillissement s'expliquerait alors par un affaiblissement du réseau consécutif à la polymérisation et au dégonflement des micelles.

Société chimique de France. — Section de Montpellier

SÉANCE DU 10 JUILLET 1924.

Présidence de M. GODECHOT, *président.*

Etude de l'équilibre du système : fluorure de calcium-acide chlorhydrique étendu.

M. M. AUMÉRAS expose ce qui suit :

L'action de l'acide chlorhydrique sur le fluorure de calcium ou du chlorure de calcium sur l'acide fluorhydrique correspond à un équilibre qui est représenté par l'équation :

$$CaF^2 + 2HCl \rightleftarrows CaCl^2 + 2HF$$

La méthode utilisée pour l'étude de cet équilibre consiste à observer la disparition du louche, dû à la suspension du fluorure de calcium dans l'eau, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique titré. Le système est donc étudié à l'instant précis où la transformation du fluorure de calcium en ac. fluorhydrique est pratiquement complète. On trouve ainsi, en mélangeant 10 cc. d'acide fluorhydrique décinormal $\left(\frac{HF}{10}\,\frac{\text{mol. gr.}}{\text{litre}}\right)$ à 10 cc. de chlorure de calcium décinormal $\left(\frac{1}{2}\,\frac{CaCl^2}{10}\,\frac{\text{mol. gr.}}{\text{litre}}\right)$, qu'il faut réaliser à 25° une concen-

tration en acide chlorhydrique égale à 0,017 $\left(HCl\ \frac{mol.\ gr.}{litre}\right)$ pour amener la dissolution exacte du fluorure de calcium à une dilution telle que la concentration de l'acide fluorhydrique créé soit $\frac{1}{100}\left(HF\ \frac{mol.\ gr.}{litre}\right)$.

Les divers facteurs dont on a étudié l'influence sont :

1° *La concentration en acide fluorhydrique créé;* la concentration en acide chlorhydrique à réaliser à 25° pour la dissolution exacte est sensiblement proportionnelle au produit de la concentration en acide fluorhydrique par la racine carrée de la concentration en chlorure de calcium.

2° *La température;* la concentration en acide chlorhydrique à réaliser pour la dissolution exacte diminue légèrement quand la température s'élève.

3° *Un excès de chlorure de calcium par rapport à l'acide fluorhydrique;* la concentration en acide chlorhydrique à réaliser à 25° pour la dissolution exacte augmente avec l'excès et varie approximativement comme la racine carrée de la concentration en chlorure de calcium.

4° *Un excès d'acide fluorhydrique par rapport au chlorure de calcium;* la concentration en acide chlorhydrique à réaliser à 25° pour la dissolution exacte augmente avec l'excès et varie approximativement comme la concentration en acide fluorhydrique.

M. Auméras se réserve de démontrer que tous ces résultats peuvent être prévus quantitativement par la théorie de l'ionisation.

Mesure de la résistivité de l'eau d'alimentation de la ville de Montpellier appliquée à l'étude de sa décarbonatation.

MM. Massol et Daubian-Delisle montrent que les mesures de résistivité, très faciles et très rapides, peuvent être utilement employées pour la surveillance des eaux potables destinées à l'alimentation publique.

M. N. Perrakis a déjà montré (1) que la courbe représentant les variations de volume des mélanges doubles liquides en fonction de la concentration se déforme progressivement lorsque l'on étudie des mélanges de liquides entièrement miscibles, mais de miscibilité progressivement décroissante, et que la proximité de la zone critique est traduite sur le graphique par une partie sensiblement rectiligne.

L'auteur se propose maintenant d'exposer les résultats qu'il a obtenus en étudiant la déformation de ces courbes en fonction de la température.

Le graphique établi par l'auteur résume l'étude des variations volumétriques produites dans les mélanges de benzène et d'alcool éthylique, respectivement aux températures de 20 et 30°.

(1) N. Perrakis, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 703 et p. 1482.

Il résulte de ces expériences que la partie sensiblement rectiligne, *indice d'un état proche de la non-miscibilité*, est aussi nettement marquée sur l'isotherme à 20° que sur celle à 30°. Par suite, une élévation de température de 10° n'a, pour ainsi dire, aucune influence sur la forme de la courbe des variations de volume : par conséquent, pour passer de la courbe en forme de lettre S à celle affectant l'allure pseudoparabolique, antérieurement signalées (1), il faudrait des variations de température bien plus considérables.

On peut conclure de cette étude que la partie rectiligne s'efface très lentement et qu'elle peut être observée, même assez loin du point critique.

Si donc on essayait de fonder, *sur le principe de la partie rectiligne* antérieurement développé (2), une méthode d'analyse, celle-ci ne pourrait donner que des indications purement qualitatives.

M. Fonzes-Diacon étudie la volatilité des diverses formes commerciales de soufre : soufre sublimé, soufre trituré, soufre précipité, soufres noir, bleu, marron blanc, en vue de déterminer leur efficacité dans la lutte contre l'oïdium.

Il décrit le mode d'expérience qu'il a cru devoir adopter et indique que les premiers résultats semblent n'établir aucune différence sensible entre la rapidité et l'intensité de volatilisation des divers soufres, bien que leur teneur en soufre pur soit très différente ; ces expériences sont poursuivies.

Il met également la Société au courant de ses travaux sur l'équilibre chimique qui établit la composition des solutions sulfureuses et phosphatées ammoniacales utilisées en grande quantité pendant la vinification pour améliorer la fermentation du jus de raisin.

Il indique quelles sont les conditions que devront remplir ces solutions, dénommées vinificateurs, pour répondre aux exigences du décret du 19 août 1921 et signale que la cristallisation de phosphate monoammonique dans des solutions préparées pourtant à partir du phosphate biammonique, en conformité du décret précité, peut amener les experts à des conclusions inexactes pouvant faire poursuivre en correctionnelle les détenteurs de ces produits.

M. Godechot, avec l'aide de M. Bedos, a entrepris l'étude de l'action de NH^3 sur les cétones hydro-aromatiques monohalogénées. Cette première communication a pour but de faire connaître les résultats obtenus en mettant en œuvre l'orthochloro-cyclohexanone. En saturant par le gaz ammoniac sec une solution dans l'alcool absolu de cette monochloro-cyclohexanone, on constate qu'il se forme, après abandon à la température ambiante, un dépôt abondant de NH^4Cl n'augmentant plus après 24 heures. On essore le sel ; l'alcool est distillé et on traite le résidu par une solution étendue d'acide chlorhydrique. Après avoir enlevé par extraction à l'éther les produits neutres, constitués surtout par de la cétone monohalogénée n'ayant pas réagi, on alcalinise la solution chlorhydrique par une

(1) *Loc. cit.*
(2) L. Gay et N. Perrakis, *Bull. Soc. Chim.*, février 1924, p. 184.

lessive de potasse. Une base se précipite qui, extraite à l'éther, cristallise ensuite par évaporation du solvant. Par cristallisation dans l'acétone, on obtient cette base à l'état de magnifiques prismes tricliniques, fusibles vers 107°, légèrement jaunâtres, dont les solutions possèdent une belle fluorescence bleue.

L'analyse élémentaire, la cryoscopie dans le benzène, les produits chimiques de ce nouveau composé, permettent d'affirmer qu'on a ainsi obtenu l'octohydrophénazine symétrique dont la formation découle des réactions suivantes :

Cette décahydrophénazine s'oxyde spontanément, en perdant 2H pour donner finalement une octohydrophénazine possédant l'une ou l'autre des formules suivantes, rappelant celles attribuées à la phénazine elle-même :

Cette octohydrophénazine, dont l'étude au point de vue chimique est poursuivie, donne un picrate, un chloroplatinate, un dérivé bromé cristallisé. Sa stabilité semble très grande.

M. Godechot se propose de préparer les homologues de ce composé.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 118. — Sur l'hypochlorite de sodium; par MM. A. SANFOURCHE et L. GARDENT.

(15.7.1924.)

Si les solutions d'hypochlorite de sodium ont fait l'objet de très nombreuses études, depuis l'époque déjà reculée où l'industrie a commencé à utiliser les chlorures décolorants, en revanche on ne connaît que peu de chose sur le sel solide, surtout si l'on laisse de côté les assertions douteuses contenues dans plusieurs brevets.

Le plus ancien expérimentateur paraissant avoir obtenu l'hypochlorite de sodium cristallisé est Philipps (1); l'évaporation d'une solution d'hypochlorite lui a donné des cristaux aiguillés capables de décolorer l'indigo. Comme ils n'ont pas été analysés, il se peut qu'ils n'aient été constitués que par du chlorure de sodium imprégné de liqueur mère; la seule présomption en faveur de l'hypochlorite est la forme aiguillée, qui ne paraît pas compatible avec le chlorure de sodium.

M. Muspratt et Sh. Smith (2) ont les premiers obtenu d'une façon certaine l'hypochlorite de sodium cristallisé; au cours d'études sur les solutions très concentrées de ce corps, ils ont isolé des cristaux en forme d'aiguilles, renfermant 37,6 ClONa 0/0, ce qui correspondrait à un hydrate contenant de 6 à 7 molécules d'eau. Ils étaient souillés de 3,7 NaCl 0/0.

Récemment enfin, M. P. Applebey (3), en traitant par un courant de chlore une solution concentrée et froide de soude, qu'il débarrasse au fur et à mesure du chlorure de sodium qui précipite, et qu'il recharge progressivement en soude, a obtenu par refroidissement ultérieur des cristaux très fins, fondant vers 18° à 19°, auquel il attribue la formule ClONa, $7H^2O$. En ramenant à la température ordinaire le liquide provenant de leur fusion, il a isolé un autre hydrate à $5H^2O$, fondant à 27°, qu'il signale comme déliquescent, mais assez stable.

Ayant été amenés à reprendre cette étude, nous avons constaté aussi l'extrême facilité avec laquelle cet hydrate se liquéfie d'une manière apparemment spontanée, sans que cependant il absorbe de l'eau; ceci nous a conduits à rechercher les divers hydrates possibles de l'hypochlorite de sodium, et à examiner les relations qu'ils ont entre eux, ainsi que leurs principales propriétés.

Préparation. — La méthode la plus simple et la plus rapide, en

(1) PHILIPPS, *Ph. Mag.*, 1827, t. **1**, p. 376.
(2) MUSPRATT et SH. SMITH, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1898, t. **17**, p. 1096 et 1899, t. **18**, p. [illegible].
(3) M. P. APPLEBEY, *Journ. chem. Soc.*, 1919, t. **115**, p. 1106.

même temps que celle qui donne le meilleur rendement, consiste à concentrer l'eau de Javel 47-50° que fournit l'industrie, titre qui correspond à environ 160 gr. ClONa par litre. La concentration a lieu sous pression réduite, de façon que la température d'ébullition soit 35° à 40°; on pourrait l'obtenir plus basse, mais en opérant plus lentement, et le rendement ne s'en trouve pas amélioré. Dans ces conditions, en 4 à 6 heures, un volume de 1 à 2 litres est réduit au 1/3, et la solution marque 130° à 150° chlorométriques, c'est-à-dire renferme 43 à 50 0/0 ClONa.

Pendant la concentration, il se dépose abondamment du chlorure de sodium; il est séparé par filtration sur Büchner, la surface filtrante étant constituée par une plaque poreuse, car toute matière organique doit être proscrite, aussi bien pour les solutions concentrées d'hypochlorite que pour le sel solide. Il suffit ensuite de refroidir modérément la solution, vers 10° à 15°, par exemple, pour provoquer une abondante cristallisation d'hypochlorite à $5H^2O$; cette cristallisation doit presque toujours être amorcée avec une trace de sel provenant d'une préparation antérieure, car ces solutions restent facilement sursaturées jusqu'à 10° ou 15° au-dessous de la température de cristallisation commençante.

On obtient ainsi des cristaux très purs, la solubilité constante du chlorure de sodium ne lui permettant pas de se déposer en même temps que l'hypochlorite lors du refroidissement. Ces cristaux sont essorés sur Büchner, lavés à deux reprises avec très peu d'eau, essorés de nouveau et finalement centrifugés pour éliminer complètement l'eau mère. L'acide carbonique de l'air ayant une action décomposante très marquée, ces dernières opérations doivent être menées rapidement; d'autre part, la centrifugation ne peut être faite en mettant directement les cristaux dans le panier de l'essoreuse, sous peine d'une décomposition très marquée, jusqu'à 5 0/0, par exemple; il est nécessaire au préalable de les envelopper dans une toile d'amiante.

Voici la composition des cristaux obtenus dans deux opérations différentes :

	I	II	Calculé pour $ClONa, 5H^2O$
	0/0	0/0	
ClONa	44,2	44,0	45,31
NaCl	0	0	»
ClO^3Na	0,7	0,6	»
Eau (par différence)	55,1	55,4	54,69

L'existence du pentahydrate décrit par Applebey est donc pleinement confirmée.

Ce corps se prête facilement à l'obtention d'hypochlorite moins hydraté; il suffit de le dessécher à la température ordinaire dans le vide, en présence d'un déshydratant convenable : l'acide sulfurique, la soude en plaques, donnent de bons résultats, mais c'est la chaux vive qui permet d'arriver le plus rapidement au but, et, par conséquent, d'obtenir un hypochlorite moins souillé par ses produits de décomposition. C'est ainsi que, dans un dessiccateur soumis au vide de la trompe à eau, et où la chaux est renouvelée quotidiennement, on peut en 5 ou 6 jours arriver à une teneur de

plus de 80 0/0 ClONa, avec moins de 2 0/0 de sels étrangers, chlorure et chlorate.

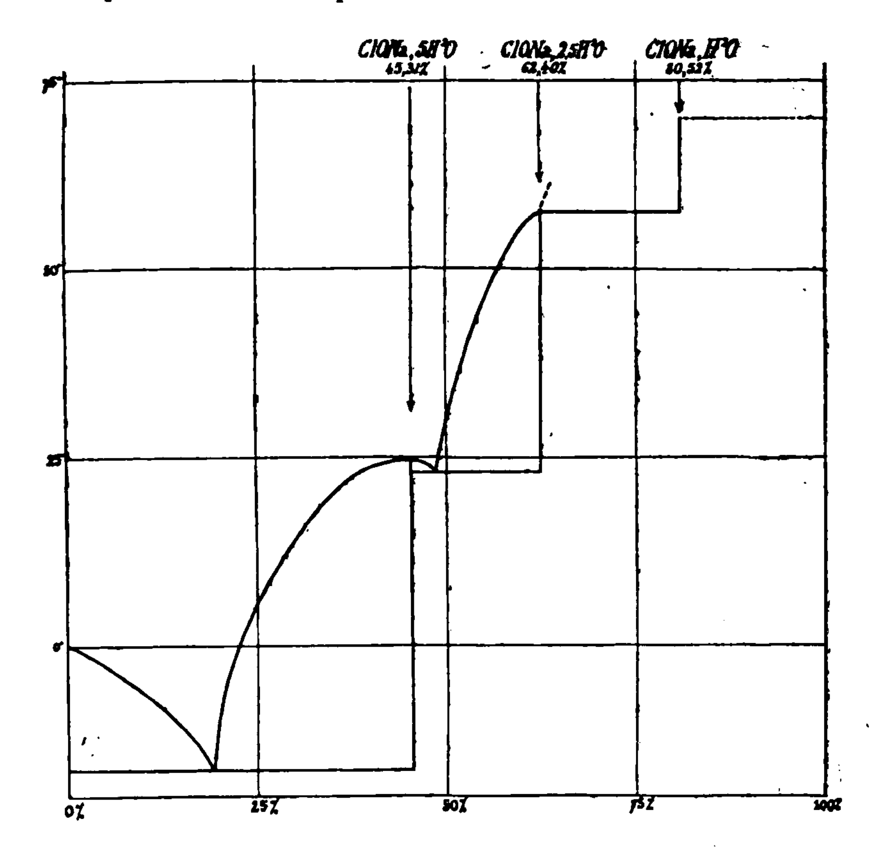
L'action d'un courant d'air sec et décarbonaté permet aussi la déshydratation du pentahydrate, mais comme elle est moins rapide que l'action du vide, la fraction décomposée est plus élevée.

Solubilité. — L'étude de la solubilité a permis de confirmer l'existence du pentahydrate, et de déterminer les autres hydrates. L'établissement du diagramme a été malaisée, à cause de l'action décomposante de la chaleur sur les mélanges examinés; pour les mélanges à plus de 30 0/0 ClONa, on ne pouvait tracer que la courbe de réchauffement, car la fusion une fois atteinte amorçait la décomposition, et la courbe de refroidissement était dépourvue de signification. Les températures qui ont servi à tracer le diagramme sont données dans le tableau I; les sels fondus étant peu

TABLEAU I.

ClONa 0/0	Début de cristallisation	Cristallisation à température constante
5,0	— 2°6	»
9,8	— 6,5	— 16°
14,6	— 12,0	— 16,5
16,6	— 12,7	— 16,7
17,5	— 13,6	»
19,2	— 16,6	— 16,6
19,7	— 13,5	— 16,5
20,0	— 11,7	— 16,4
20,9	— 7,0	— 16,1
30,6	+ 15,0	— 17,5
33,3	19,5	— 15,7
34,8	20,0	»
37,5	21,0	— 17,4
40,0	25,0	— 17,0
43,3	24,0	»
44,6	25,5	»
44,8	24,0	»
45,8	23,7	»
48,8	25,0	24,5
49,2	26,0	24,0
50,2	30,5	23,0
52,0	»	23,7
53,0	40,5	24,0
54,6	42,5	22,3
55,4	45,5	22,5
57,0	51,5	»
59,0	54,0	23,5
61,2	56,0	23,5
64,3	»	57,5
66,0	»	57,5
67,5	»	57,5
68,5	»	57,8
70,5	»	59,0
79,0	»	57,0
84,0	»	explose à 70,0
87,0	»	— 70,0
94,0	»	— 67,0

conducteurs, les particularités des courbes manquent quelquefois de netteté; le solidus surtout n'est pas uniformément marqué par des paliers horizontaux, mais parfois seulement par un infléchissement plus ou moins marqué de la courbe.



Le diagramme n'a pu être complété en ce qui concerne les portions supérieures à 60°, car dès cette température, la décomposition progresse rapidement lorsqu'il y a commencement de liquéfaction.

Les hydrates définis décelés par l'analyse thermique sont :

1° ClONa, 5H²O (45,31 0/0 ClONa), fondant à 24°,5 (± 0°,5), et formant deux eutectiques, l'un avec les cristaux de glace à — 16°,5 pour une concentration de 19,2 0/0 ClONa, l'autre avec le composé suivant à 23°, pour 48,5 0/0 ClONa.

Pour les mélanges à 45-48 0/0 ClONa, les températures de solidification commençante et finissante, bien que parfaitement distinctes, sont très voisines; leur différence n'est presque pas supérieure aux erreurs d'observation; aussi le petit fragment de liquidus correspondant à cette région est-il tracé pour raccorder le point de fusion du pentahydrate au point eutectique, plutôt que pour relier les points fournis par l'expérience ;

2° ClONa, $2{,}5H^2O$ (62,40 0/0 ClONa), présentant le cas limite d'un maximum qui est en même temps un point de transition. Il fond à 57°,5, et les mélanges eutectiques qu'il forme avec le composé suivant ont ce même point de fusion;

3° ClONa, H^2O (80,52 0/0 ClONa), dont le point de fusion est impossible à déterminer, à cause de la décomposition qui intervient lorsque la fusion commence; cet hydrate est révélé seulement par la fin du palier à 57°,5, heureusement assez nette, puisqu'il se manifeste encore pour une concentration de 79 0/0, tandis qu'un mélange à 84 0/0 ClONa, peut être porté à 70° sans donner trace de fusion. C'est même cette permanence de l'état solide qui permet de dépasser 60°, sans que la décomposition se produise aussitôt; mais elle a lieu invariablement, et revêt même une allure explosive lorsque l'on atteint le voisinage de 70°. Cette température a été marquée sur le diagramme par un palier horizontal, mais qui ne doit être accepté que sous réserve, car il indique seulement la décomposition brusque.

Propriétés chimiques. — Les propriétés les plus frappantes de l'hypochlorite de sodium solide sont, comme pour ses solutions, sa facile décomposition et ses propriétés oxydantes.

Les cristaux de pentahydrate, de même que les corps moins hydratés qu'ils peuvent donner, ne se décomposent qu'assez lentement en l'absence d'acide carbonique et à une température inférieure à 25°; par exemple, à la température ordinaire, le pentahydrate se liquéfie au bout d'une dizaine d'heures et met 5 jours à se décomposer totalement. La décomposition a lieu suivant la réaction connue :

$$(1) \qquad 3\,ClONa = 2\,NaCl + ClO^3Na$$

à laquelle se superpose toujours :

$$(2) \qquad 2\,ClONa = 2\,NaCl + O^2$$

La réaction (1) est prédominante, surtout à froid, mais la réaction (2) n'est jamais nulle, et il est facile de constater la présence de l'oxygène dans des tubes bouchés contenant de l'hypochlorite en voie de décomposition même très lente.

Les acides, même les plus faibles, décomposent énergiquement l'hypochlorite; c'est ainsi que le CO^2 de l'air accélère énormément la décomposition; la dessiccation des cristaux par courant d'air n'a pu être faite qu'avec de l'air parfaitement décarbonaté.

Le pentahydrate tombe facilement en déliquescence, sans pour cela être hygroscopique; cette liquéfaction partielle provient d'un commencement de décomposition qui ramène le mélange dans la zone où la solidification n'est totale qu'au-dessous de — 16°,5.

Il est à remarquer que la décomposition semble s'accélérer lorsque le produit est partiellement liquéfié.

Les propriétés oxydantes de l'hypochlorite solide sont des plus énergiques : les matières organiques, papier, tissu, peau, sont immédiatement attaquées avec dégagement d'oxydes du chlore. Cependant, à la température ordinaire, les métaux ne sont guère

sensibles à son action : c'est ainsi que les produits bien déshydratés peuvent être conservés au contact du fer, du zinc, de l'étain, sans que ceux-ci soient altérés.

Conclusions. — 1° Nous avons préparé l'hypochlorite de sodium cristallisé à partir des solutions d'eau de Javel par une méthode susceptible d'un bon rendement;

2° L'étude thermique des solutions a confirmé l'existence du pentahydrate déjà signalé et a révélé, en outre, deux autres hydrates à 2,5 et 1 H^2O; en revanche, l'heptahydrate d'Applebey n'a pas été retrouvé;

3° Les propriétés chimiques de l'hypochlorite de sodium solide se caractérisent par son peu de stabilité, sa décomposition facile et son énergie oxydante.

(Laboratoire de Recherches
de la Compagnie de Saint-Gobain.)

N° 119. — Sur les hydrates de l'hyposulfite de sodium; par M. PICON.

(31.5.1924.)

Jones, en 1909 (1) a essayé de déterminer les courbes représentant les températures de cristallisation spontanée des solutions aqueuses de l'hyposulfite de sodium. Cet auteur a obtenu quelques valeurs pour des concentrations variant entre 0 et 3^{mol},87 de sel anhydre pour 100 molécules de mélange, puis entre 17^{mol},64 et 22^{mol},5. La première série est due à la formation de cristaux de glace, et la seconde à celle d'un monohydrate dit secondaire. Les deux courbes ne coïncident pas, du reste, avec celles dérivant de la solubilité des divers hydrates déterminés par Young et Burke en 1906; elles sont décalées par rapport à ces dernières d'environ 1° avec la première et de 30° avec la seconde. Enfin, pour les autres concentrations du système, la lenteur de la cristallisation et la viscosité sont telles que l'auteur n'a pu fournir de résultats.

Nous avons pu constater nous-mêmes ces faits et il ne nous a pas paru possible de rechercher l'existence des divers hydrates de l'hyposulfite de sodium par l'étude du refroidissement des solutions. Celles-ci restent, en effet, sursaturées pendant des temps considérables, car la vitesse de cristallisation est extrêmement faible, principalement par suite d'une viscosité prononcée. Ces dernières propriétés produisent des déformations complètes des courbes de refroidissement et les valeurs qu'on en déduit pour les températures de cristallisation sont, par suite, profondément altérées. A une concentration pour laquelle les cristaux doivent apparaître à 37°,6, l'on peut observer, en effet, qu'après des cristallisations produites successivement à — 10°, — 7°,5, 3°, 13°, 20°, 21°,3 et 27° la température ne s'élève respectivement qu'à 11°, 13°,5, 21°,6, 25°, 30°,2, 31°,5 et 31°,8.

Nous avons pensé que l'analyse thermique pouvait cependant

(1) Jones, *Chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 1672.

être utilisée pour cette étude à condition d'envisager les courbes du réchauffement des mélanges préalablement cristallisés. Cette recherche nous parut d'autant plus nécessaire que la méthode générale de la courbe de refroidissement employée dans l'analyse thermique se trouvait en défaut ; il fallait donc constater si la méthode par réchauffement pouvait mener à des résultats corrects.

D'autre part, si la sursaturation si facile des solutions envisagées était, ainsi que nous venons de le voir, un obstacle pour résoudre aisément le problème, il était probable, par contre, que la même propriété permettrait de mieux connaître les états d'agrégation entre les deux molécules constituant le système étudié.

La recherche des hydrates de l'hyposulfite de sodium a déjà été faite par Young et Burke (1) en 1904 sans utiliser l'analyse thermique, mais par la détermination des courbes de solubilité.

Avant cette date, Chaussier en 1799 (2) avait découvert le sel, puis Vauquelin (3) la même année, indiqua sa composition. Persoz en 1840 (4) publia que l'hyposulfite cristallisait avec le même nombre de molécules d'eau que le sulfate, et de la Provostaye en 1841 (5) admit la même formule avec 10 molécules d'eau. Fordos et Gélis en 1842 (6) donnèrent, les premiers, la relation exacte avec 5 molécules ; puis Parmentier et Amat en 1884 (7) décrivirent un second hydrate à 5 molécules fondant à 32°, soit à 16° au-dessous du sel ordinaire.

En 1901, Young et Mitchell (8) indiquent l'existence de 3 autres hydrates à 1, 2 et 5 molécules d'eau, le dernier étant en réalité à 6 molécules. Enfin, en 1906, Young et Burke (1) publièrent des tables de solubilité pour 12 hydrates distincts. Leur travail a été fort laborieux, car les essais furent faits à 10 ou 12 températures différentes sur des mélanges amenés à cristallisation par des ensemencements de cristaux. La pratique de l'ensemencement est, en effet, très délicate et, de plus, très longue car elle amène assez souvent des erreurs ; pour éliminer celles-ci, on ne peut que répéter de très nombreuses fois les déterminations.

Le travail de Young et Burke montrait donc la richesse des agrégations moléculaires existant dans un système se sursaturant facilement ; mais les auteurs firent une autre constatation très intéressante, c'est que les divers hydrates peuvent être classés en séries différentes appelées primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire et quinternaire. Dans chacune d'elles, les hydrates dérivent les uns

(1) Young et Burke, *Journ. of the am. chem. Soc.*, 1904, t. **26**, p. 1413 et 1906, t. **28**, p. 315.

(2) Chaussier, Procès verbaux des séances de l'Académie des Sciences, an VII, 1878.

(3) Vauquelin, *Ann. Chim. Phys.* (1), 1799, t. **32**, p. 296.

(4) Persoz, *C. R.*, 1840, t. **10**, p. 576.

(5) De la Provostaye, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1841, t. **3**, p. 353.

(6) Fordos et Gélis, *C. R.*, 1842, t. **15**, p. 920.

(7) Parmentier et Amat, *C. R.*, 1884, t. **98**, p. 735.

(8) Young et Mitchell, *Journ. of the am. chem. Soc.*, 1904, t. **26**, p. 1389.

des autres à des températures bien définies, c'est-à-dire en des points de transition.

Deux corps sont décrits dans la série primaire, à 2 et 5 molécules d'eau; trois dans la série secondaire, à 1, 4 et 5 molécules; trois dans la série tertiaire, à 2/3, 1 et 6 molécules; un dans la série quaternaire à 4/3 de molécule; trois dans la série quinternaire, à 1/2, 1 et 2 molécules.

Dans leurs publications, les auteurs font reposer l'existence de ces nombreux hydrates sur l'étude des courbes de solubilité et l'analyse des cristaux. Or, plusieurs courbes ne diffèrent les unes des autres que par une variation de 1/10 à 1/5 de molécule dans la concentration soit, parfois, moins de 1 0/0 dans la teneur en hyposulfite de sodium. La détermination de la concentration en hyposulfite ayant été obtenue au moyen d'un dosage volumétrique par une solution titrée d'iode décinormale, il semble qu'une erreur de 1 0/0 ne soit pas impossible. D'autre part, l'analyse des cristaux n'a pu être faite que sur des sels centrifugés contenant encore des eaux-mères. Les auteurs admettent, d'après des essais préliminaires sur un dihydrate, que la quantité de ces eaux-mères varie entre 11,1 et 13,9 0/0. Ils déterminent alors la composition des hydrates solides en tenant compte de ces impuretés liquides. Ainsi, au lieu du chiffre théorique de 81,45 0/0 de sel anhydre contenu dans le dihydrate, ils ne trouvent par l'analyse que 78 0/0. Une correction du même ordre, soit de 3 à 3,5 0/0 est faite pour les cristaux des séries tertiaire, quaternaire et quinternaire.

L'existence et la composition de ces derniers hydrates n'est donc pas encore prouvée irréfutablement. La composition n'a été nettement déterminée par analyse que pour le pentahydrate secondaire par Parmentier et Amat, le pentahydrate primaire par Fordos et Gélis, le dihydrate primaire par Young et Burke. La direction des courbes de solubilité au point de fusion des tétrahydrate secondaire et hexahydrate tertiaire a permis aussi aux mêmes auteurs d'en déduire la composition exacte de ces sels.

Les expériences de Young et Burke n'ont été poursuivies qu'entre 0° et 80° et nous les avons reproduites en lignes pointillées sur les courbes du diagramme annexé à cette publication. Notre étude s'étend, au contraire, sur toute l'étendue possible du système jusqu'à une pression voisine d'une atmosphère, soit environ entre — 25° et 115°; et l'on peut constater que les parties les plus complexes se trouvent dans les intervalles nouvellement étudiés. Le nombre de molécules d'eau de l'hydrate est indiqué par un chiffre au point de départ de chaque ligne.

Notre mode opératoire est évidemment très simple et nos expériences n'ont été longues que par suite de la complexité du système et la nécessité de rechercher les propriétés permettant d'obtenir l'hydrate désiré.

Le mode opératoire classique employé pour la détermination des courbes de réchauffement convient pour les sels de la série primaire à 5 et 2 molécules d'eau. On utilise un petit vase cylindrique contenant le mélange dissous, puis cristallisé. On l'introduit ensuite dans une enceinte à température suffisante et aussi uniforme que possible,

puis, au moyen d'un thermomètre, l'on agite le mélange et l'on note la température toutes les minutes.

Glace. — Dans le diagramme, les courbes figurées en trait plein représentent nos déterminations. AB (entre les concentrations 0 et $4^{mol},71$) correspond à la fusion de la glace; cette ligne a une direction relativement voisine de l'horizontale, ce qui indique que la

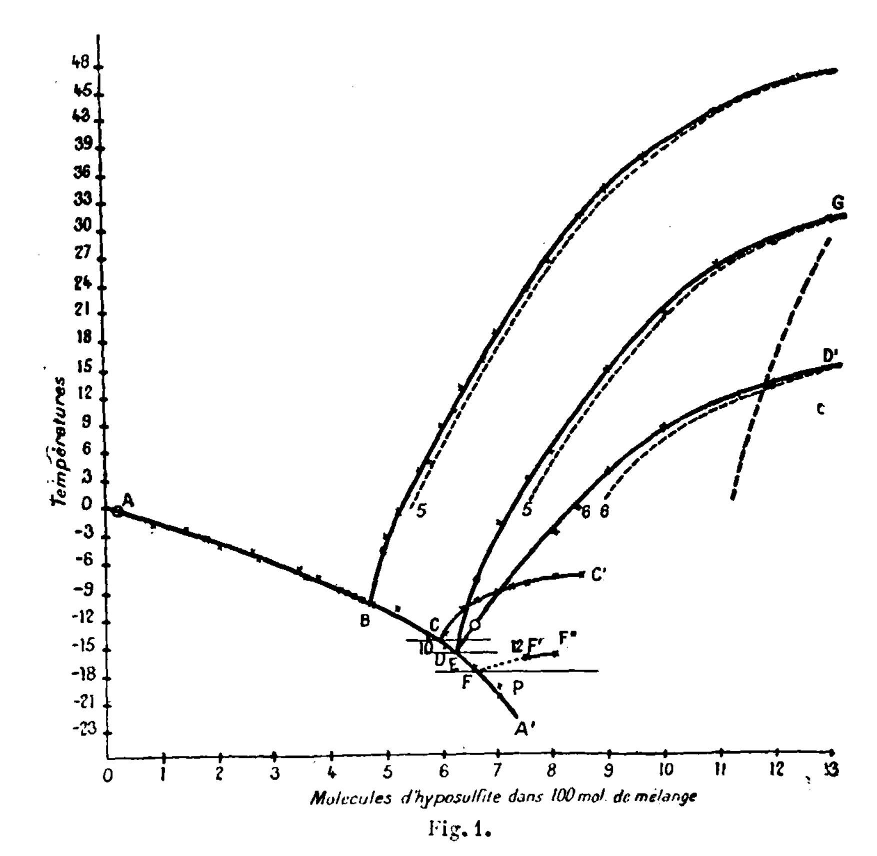


Fig. 1.

solubilité croît très rapidement avec la température. La vitesse de réchauffement du mélange augmente nettement au-dessus de la température de fusion et l'on observe facilement aussi l'existence d'un cryohydrate fondant à $-10°,6$ dont la composition correspond à la formule $S^2O^3Na^2 . 191H^2O$. Guthrie (1) a indiqué $-11°$, comme point de fusion de ce produit.

Pentahydrate — La ligne BH ($4^{mol},71$ à 15,45) représente la fusion complète du pentahydrate primaire. Jusqu'à la concentration de 10 molécules, la solubilité varie très peu avec la température, et, par suite, la vitesse de réchauffement ne change qu'insensiblement

(1) Guthrie, *Philos. Magaz.* (5), 1878, t. 6, p. 35 et 105.

lors de la fusion des cristaux. Pour obtenir des chiffres assez précis, il est nécessaire de rechercher le moment où les cristaux disparaissent complètement. Le milieu, en effet, est limpide et cette dernière observation est facile.

Sels secondaires penta, tétra et monohydrate. — Lorsqu'on dépasse le point H, soit une température d'environ 50°, la solution aqueuse chauffée à l'air libre s'évapore et varie de concentration. Pour éviter cette erreur nous avons opéré dans de petites fioles coniques fermées par un bouchon de caoutchouc. Nous décrivons cet appareillage, car les détails permettront de se rendre compte des précautions simples, mais minutieuses qu'il a été nécessaire d'observer dans cette étude.

L'on choisit une petite fiole conique en verre de Bohême de 30 cc. de capacité. On la bouche avec une rondelle de caoutchouc de 3 à 4 mm. d'épaisseur laissant passer par un trou percé en son centre, un thermomètre gradué en quart de degré à tige assez épaisse, mais à capillaire très fin, ce qui permet d'employer un réservoir de mercure très court. La tige épaisse permet d'utiliser ce thermomètre comme agitateur.

La concentration des solutions est rigoureusement déterminée par pesée des constituants. On emploie de l'hyposulfite de sodium anhydre. Ce sel est très hygroscopique, mais il peut s'obtenir par dessiccation dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. L'opération est lente, mais l'on aboutit au sel rigoureusement anhydre, lorsque celui-ci ne varie plus de poids.

On pourrait, du reste, obtenir un sel pur rigoureusement anhydre par une opération plus rapide, en desséchant dans le vide en présence d'acide sulfurique ordinaire un sel préalablement purifié par cristallisation, puis en prélevant dans une fiole tarée la quantité voulue de ce sel légèrement hydraté. On laisse alors 15 minutes dans une étuve à 100°, puis le récipient est ensuite introduit chaud dans un dessiccateur à vide contenant de l'anhydride phosphorique. Après refroidissement, l'on pèse et l'on s'assure que le corps ne perd plus d'eau en recommençant l'action de l'étuve à 100° pendant 15 minutes.

Nous avons toujours calculé la concentration en nombre de molécules d'hyposulfite de sodium anhydre dans 100 molécules du mélange. Après dissolution du sel anhydre dans la quantité d'eau fixée et à la température nécessaire pour supprimer tous les germes salins, le mélange est mis à cristalliser dans les conditions voulues.

L'on introduit ensuite le récipient dans un large vase cylindrique en verre mince lesté avec un peu de mercure et plongé dans un bain d'huile porté à une température suffisante. La fiole est placée sur un petit socle de bois de façon à être isolée des parois du vase cylindrique. Ce dernier porte un large bouchon laissant passer le col du flacon. On réalise ainsi une enceinte gazeuse à température assez uniforme et réglable. Le bain d'huile est chauffé par un bec Bünsen, mais il est en fonte. De cette façon, la température varie peu dans toute la masse.

Le chauffage est réglé de facon que la température du mélange cristallin ne s'élève pas de plus d'un degré en trois minutes. Comme

pendant cet échauffement lent, l'on remue avec le thermomètre, il s'ensuit que la dissolution des cristaux, s'ils sont suffisamment fins, est aussi complète que possible et que l'on obtient un liquide pratiquement et constamment saturé.

Toutes les minutes, l'on cesse l'agitation pendant quelques secondes afin de noter la température du thermomètre et de soulever légèrement la fiole conique avec le bouchon du vase cylindrique pour constater la marche de la liquéfaction. L'on note le début de cette liquéfaction, l'apparition de nouveaux cristaux ou la dissolution complète. Après l'expérience, l'on déduit des temps et des températures observés la présence de paliers correspondant à l'existence de cryohydrates ou à des points de transition.

Ce mode opératoire diffère de celui utilisé pour l'analyse thermique où l'on n'envisage que la variation de la vitesse de réchauffement; mais, avec le mélange étudié ici, on n'obtiendrait que des résultats très incertains si l'on ne s'aidait pas de l'observation visuelle qui permet de repérer le moment où les derniers cristaux disparaissent. Cela est dû, en grande partie, à ce que la chaleur de dissolution de ces hydrates est faible et que la solubilité varie peu avec la température dans de nombreuses parties du diagramme. On peut, eu effet, constater que dans certaines portions les courbes ont une direction voisine de l'axe des températures. Ces remarques restent valables dans toute utilisation de l'analyse thermique.

Le dispositif que nous avons employé, nous a donc, en fait, permis de supprimer toute évaporation sensible du mélange aqueux étudié et de pouvoir faire des expériences jusqu'à 114°. La quantité d'eau réduite à l'état de vapeur à cette température et qui n'existe donc pas dans la solution au moment de la fusion ne dépasse pas deux à trois centigrammes et ne change pas d'une manière sensible la concentration. Mais le principal avantage de ce mode opératoire est que l'on réalise les conditions voulues pour se mettre à l'abri des germes étrangers ou dus à la surchauffe et que l'on peut ainsi déterminer les températures de dissolution d'hydrates instables différents des hydrates primaires à 5 et 2 molécules d'eau (courbes BI et IJ).

On observe, en effet, que, par refroidissement, les solutions ne cristallisent pas avant que l'on atteigne — 15°; l'on n'obtient plus alors des sels primaires, mais des hydrates secondaires à 5.4 et 1 molécule d'eau représentés par les courbes EG, GM et RS. La branche BE correspond à la fusion de la glace et le point E à l'existence d'un cryohydrate fondant à — 16° pour une concentration de 6mol,25, soit une composition analogue á $S^2O^3Na^2.13,4H^2O$. La cristallisation spontanée se produit alors à — 25°. Pour les concentrations comprises entre 6,5 et 8 molécules le pentahydrate secondaire ne cristallise pas spontanément, même après deux heures à — 16°; et l'on ne peut obtenir cette portion de courbe que par ensemencement, car au-dessous de — 16° d'autres hydrates cristallisent. Entre 8 et 10 molécules, la cristallisation se produit à — 25°. puis au-dessus de 10 molécules à — 15°. Le point de transition G entre les hydrates secondaires à 5 et 4 molécules d'eau de cristallisation a été déterminé par Young et Burke avec une concentration de 13 molécules et 30°,2. Pour des solutions plus concentrées, l'on

observe un palier net à 30° par fusion du pentahydrate. A partir de 17 molécules le palier passe à 41° par fusion du tétrahydrate et il se produit du monohydrate.

Le pentahydrate secondaire est un sel métastable. Il est signalé par Parmentier et Amat comme ne pouvant se conserver à l'air, car ce dernier contiendrait des germes de sel ordinaire. Cette explication n'est pas exacte, car on peut laisser séjourner pendant plusieurs semaines, dans un laboratoire où l'on ne manipule pas d'hyposulfite de sodium, des capsules pleines de solutions sursaturées de ce sel et non recouvertes sans qu'il se produise de cristallisation à la température ordinaire.

En réalité, si l'on opère en l'absence de tous germes de cristaux, et cela est d'accord avec les travaux de Gernez (1), il se produit toujours du sel métastable, ici sel secondaire; celui-ci est donc moins sensible à la sursaturation, mais par contre il n'est pas stable et se transforme par ensemencement en pentahydrate primaire avec dégagement notable de chaleur. Toutefois l'instabilité de ce sel est relative car en éliminant tous germes de pentahydrate, nous avons pu le conserver 8 jours à l'air à la température ordinaire: nous avons même effectué des ensemencements de solution avec lui, sans qu'il se transforme.

Les courbes obtenues par nous se confondent avec celles de solubilité de Young et Burke, sauf pour les concentrations au-dessous de 10 molécules et au-dessus de 17. Ainsi la température de dissolution diffère de 2° pour 7^{mol},6. Pour le monohydrate nous avons trouvé des valeurs totalement différentes et se rapprochant du monohydrate dit tertiaire des mêmes auteurs. L'analyse du sel, effectuée ainsi qu'il est indiqué pour le monohydrate primaire donne la formule $S^2O^3Na^2 . 1,21H^2O$.

L'observation possible des sels secondaires tient donc au fait que les sels primaires à 5 et $2H^2O$ restent facilement sursaturés et nous devons remarquer que cette sursaturation entraine celle du cryohydrate fusible à — 10°,6.

Hexahydrate. — On peut également obtenir la sursaturation complète du pentahydrate secondaire pour des concentrations comprises entre 6,25 et 13 molécules. Il suffit de refroidir la solution pour arriver assez rapidement à une température de — 25° à — 30°. Il se produit alors un hydrate déjà signalé par Young et Burke comme cristallisant avec 6 molécules d'eau, fondant à 14°,3 et que les auteurs ont dénommé sel tertiaire (courbe DD'). Il faut remarquer que, de même que pour le pentahydrate secondaire, ce sel ne cristallise pas spontanément pour les concentrations variant entre 6,5 et 8 molécules; il faut ensemencer les solutions.

On observe donc pour ces dernières concentrations la sursaturation des sels à $5H^2O$ primaire, puis secondaire, puis à $6H^2O$.

Décahydrate. — Il se produit, en effet, vers — 25° un hydrate qui n'a pas encore été signalé et pour lequel la courbe de réchauffement permet de prévoir la formule $S^2O^3Na^2 . 10H^2O$. Bien que cette courbe CC' n'ait pu être déterminée que pour des concentrations comprises

(1) GERNEZ, *Annales scientifiques de l'Ecole Normale* (1), t. 3, p. 167.

entre 6,01 et 8^mol^,45, on peut cependant constater qu'en atteignant une composition voisine du décahydrate (concentration de 9,09), sa tangente sera parallèle à l'axe des concentrations et que l'on aura un maximum.

Lors de la fusion des mélanges contenant ce sel, l'on observe un cryohydrate avec palier de fusion à —14°,7 et une concentration de 5^mol^,95 ($S^2O^3Na^2.15,8H^2O$). L'hydrate lui-même est sans doute de la série primaire, car nous avons constaté qu'il se formait facilement par cristallisation incomplète des solutions vers —40°, alors que la cristallisation complète à cette température fournit toujours le sel primaire. En outre, avec les cristaux formés entre —20° et —30° dans des solutions de concentration 6,01, 7 et 9 molécules (essais 83, 84 et 96), l'on a observé une fusion à peu près complète de ce décahydrate, puis la formation ultérieure de cristaux de pentahydrate primaire.

L'isolement du décahydrate a été effectué facilement au moyen de l'appareil décrit par M. Dufraisse pour l'essorage des cristaux à basse température (1).

On introduit dans un récipient cylindrique à parois assez épaisses une solution ayant une concentration de 8 molécules et l'on provoque la cristallisation par refroidissement à —25°.

L'on met ensuite le mélange à réchauffer lentement dans un récipient contenant de la glace pilée. Lorsque la masse cristalline s'est un peu ramollie, on l'aspire au moyen d'une légère dépression dans un tube cylindrique. Un autre tube plus étroit contenu dans ce premier est muni d'un diaphragme percé de trous et retient les cristaux tout en laissant passer les eaux-mères qui sont aspirées par un petit tube de verre. En enfonçant le second tube dans le premier le diaphragme comprime le sel et permet de l'essorer.

Les cristaux de décahydrate étant volumineux et fondant au-dessous de 0°, il s'en suit que leur fusion partielle suivie d'un essorage assurent le lavage et l'entraînement complet des eaux-mères.

On obtient ainsi facilement des cristaux fusibles au-dessous de 0° et dont la composition peut être facilement déterminée. Nous avons trouvé expérimentalement par dosage volumétrique avec une liqueur d'iode décinormale 10,07 et 10, 17 molécules d'eau pour une molécule d'hyposulfite.

Hydrate à 12 molécules. — Avec les concentrations comprises entre 7,5 et 8 molécules, on peut faire cristalliser un cinquième sel, les quatre précédents restant sursaturés. Dans ce cas, la cristallisation de la solution ne doit pas être complète. La courbe obtenue pour la fusion totale est représentée en F'F''; elle se raccorde en F à la courbe de fusion de la glace qui a été observée jusqu'en A' pour la concentration de 7^mol^,25 et —22°,5 comme température.

Cette dernière courbe se rapproche très nettement de l'axe des températures au-dessous de —10°. On l'obtient en soumettant les solutions à une cristallisation incomplète. Dans ce cas, l'on n'observe que la formation de cristaux de glace, les hydrates à 5, 5,6 et $10H^2O$ restant sursaturés.

(1) Dufraisse, *Ann. Chim.* (9), 1922, t. 17, p. 166.

Le point F à — 18°, dans le prolongement de la courbe F'F'', correspond à un palier de cryohydrate observé pendant la fusion des solutions contenant ultérieurement de l'hexahydrate DD'. Ce dernier sel paraît donc pouvoir se former à partir de l'hydrate de la courbe F'F'' et dont la composition semble devoir être $S^2O^3Na^2.12H^2O$. Ces deux sels seraient de la même série.

Ils doivent, en outre, être rattachés à la série secondaire, car l'on a observé à plusieurs reprises que les solutions ensemencées avec l'hexahydrate donnaient par fusion du pentahydrate secondaire. Cela s'est produit en particulier, pour les concentrations 6,56, 7 et 10 molécules (essais 101-101 et 75).

Enfin, citons que pour la concentration de 7 molécules, l'on a obtenu après cristallisation complète à — 25°, une fusion complète à — 19°8; ce résultat ne peut provenir que de l'existence d'un hydrate différent des précédents.

La composition de l'hydrate F'F'' n'a pu être déterminée par analyse, car lorsqu'on cherche à isoler les cristaux de ce corps par essorage suivant le procédé qui réussit pour le décahydrate, l'on observe une transformation; le sel paraît donc assez instable pour qu'on ne puisse l'isoler de ses eaux-mères.

FORTES CONCENTRATIONS

Hydrates primaires. — Pour les concentrations au-dessus de 15 molécules nous avons déjà mentionné des observations sur les tétra et monohydrates secondaires. En dehors de ces derniers sels, tous ceux observés jusqu'à la concentration d'environ 23 molécules sont des hydrates primaires nettement caractérisés par un palier de fusion compris entre 48° et 48°,4 correspondant à la présence du pentahydrate de la même série.

Aucun des sels tertiaires (deux), quaternaires (un) et quinternaires (trois) signalés par Young et Burke n'ont pu être reproduits par cristallisation spontanée malgré des tentatives extrêmement nombreuses.

Dihydrate et pentahydrate. — Par contre, nous avons tracé les courbes des hydrates primaires à 5, 2, 1, 1/2 molécule d'eau et celle du sel anhydre. La courbe du pentahydrate a été prolongée jusqu'en I, pour 18^{mol}, 15 et nous avons constaté, conformément à une remarque déjà faite par Bakhuis Roozeboom à propos du chlorure de calcium (1) qu'au-dessus de $16^{mol},66$, c'est-à-dire la composition même du pentahydrate, le point de fusion diminue à mesure que la concentration augmente.

La courbe du dihydrate HJ correspond à peu près exactement à celle de Young et Burke. La préparation de ce sel a été réalisée aisément de la façon suivante : L'on fait une solution ayant une concentration voisine de $18^{mol},5$, puis on laisse cristalliser lentement à la température ordinaire dans une fiole conique. On obtient ainsi du monohydrate. La fiole est ensuite réchauffée dans un bain d'air porté vers 100°. Il se produit une surchauffe à la partie supérieure du liquide et il se dépose quelques cristaux de dihydrate qui trans-

(1) Bak. Roozeboom, *R. tr. ch. P.-B.*, 1889, t. 8, p. 1.

forment, en présence de la solution, les cristaux primitivement formés de monohydrate.

On laisse refroidir vers 30° pour que cette transformation soit

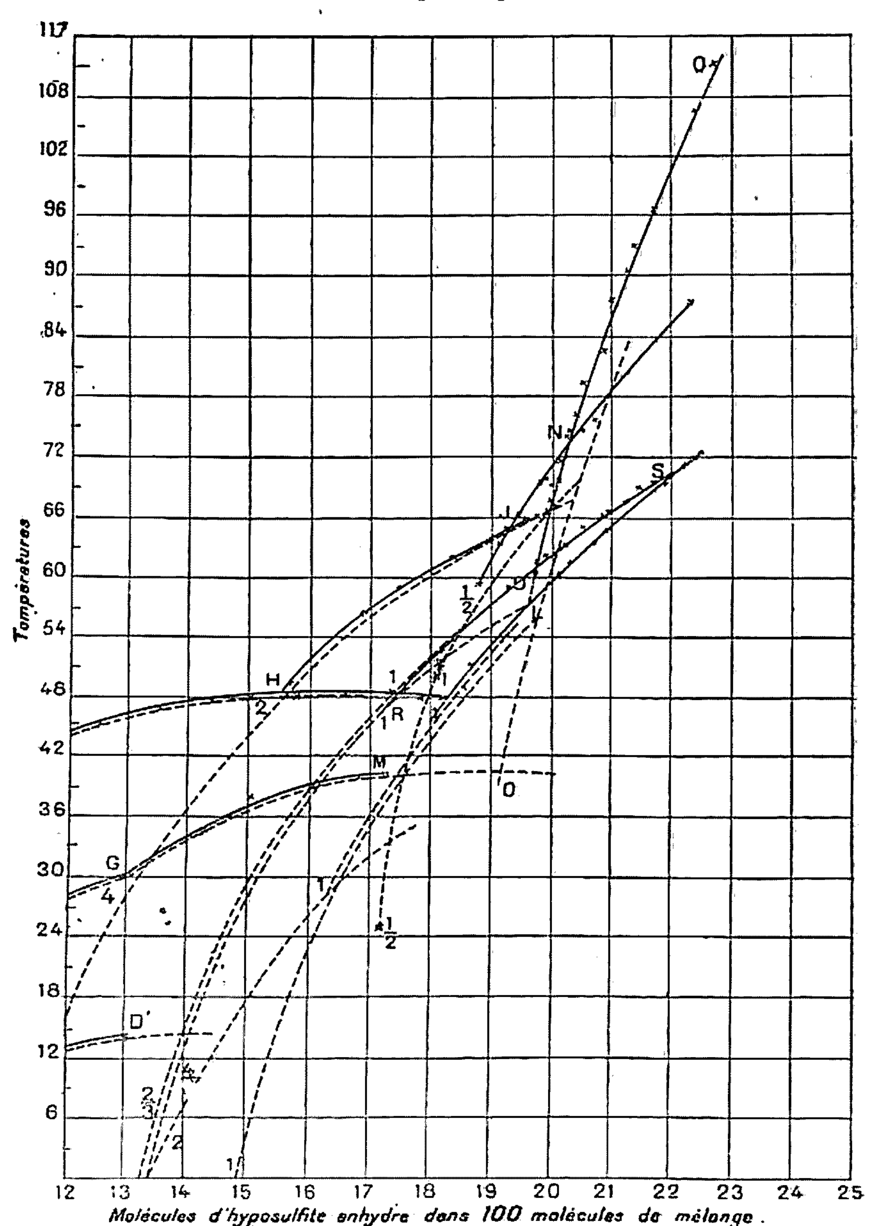


Fig. 2.

complète, puis l'on réchauffe à 50° de façon à fondre le pentahydrate primaire qui va constituer les eaux-mères de cristallisation. Après décantation de celles-ci, l'on verse le résidu au milieu d'un cahier

de petits carrés de papier filtre chauffés à l'étuve entre 55° et 60°. On presse pour absorber les eaux-mères. Pour obtenir un essorage complet, l'on renouvelle la compression des cristaux après les avoir transportés au milieu d'un nouveau cahier de papier filtre chauffé. Pour éviter la déshydratation, le sel chauffé n'est pas mis au contact de l'air, il est transporté entre les deux feuilles de papier filtre du cahier précédent qui restent imprégnées des eaux-mères. Un troisième essorage enlève en général complètement les eaux-mères. La pesée des cristaux, puis le dosage de l'hyposulfite au moyen d'une solution d'iode décinormale permettent de constater que la formule est bien $S^2O^3Na^2.2H^2O$. On trouve expérimentalement 2,07 et 2,12 H^2O.

Monohydrate. — Le monohydrate fournit la courbe IL qui est dans le prolongement de la courbe de solubilité du monohydrate dit quinternaire de Young et Burke. L'analyse des cristaux préparés suivant le procédé indiqué pour le dihydrate donne $S^2O^3Na^2$.1,07 et 1,13 H^2O. L'on emploie pour la préparation une solution de concentration égale à 19^{mol},6.

Semihydrate. — Le semihydrate donne la courbe JN dans le prolongement à partir de 55°, du semihydrate dit quinternaire de Young et Burke. La courbe de ces auteurs s'écarte, à partir de 59°,5, de celle que nous avons déterminée. En utilisant une solution de concentration égale à 19^{mol},6 l'on peut préparer par un procédé analogue à celui décrit pour le dihydrate un sel dont la composition à l'analyse donne les chiffres de 0,66 et 0,63 H^2O.

Tous ces derniers sels sont manifestement de la série primaire. Ils se forment par cristallisation spontanée entre — 15° et 0° et présentent, lors de la fusion, un palier à 48° correspondant à la présence de pentahydrate primaire. Ils ne se transforment pas après ensemencement avec ce dernier. Lorsque le réchauffement est effectué en prenant toutes les précautions pour éviter la surchauffe, par exemple, avec une agitation absolument continue, le monohydrate fond complètement. Si la surchauffe est légère, on obtient le semihydrate, et enfin le dihydrate pour une surchauffe plus accentuée.

Sel anhydre. — La courbe du sel anhydre a été tracée après cristallisations spontanées pour des concentrations au-dessus de 19^{mol},69; elle s'éloigne notablement de celle de Young et Burke, tout en restant nettement dans le prolongement de la courbe de ces mêmes auteurs pour le même sel, mais prise seulement jusqu'à 50°.

Déshydratation des pentahydrates. — Nous avons déjà indiqué que la déshydratation du sel de la série secondaire permet d'obtenir les tétra et monohydrate de la même série. De même avec le pentahydrate primaire la même action peut conduire aux di, mono et semihydrate. Toutefois, il est nécessaire de signaler que lorsque la déshydratation est rapide, brusque, l'on obtient le dihydrate, alors que dans les autres cas, l'on trouve les mono et semihydrates. Ainsi, par déshydratation à l'air ou dans le vide en présence d'un desséchant (P^2O^5), l'on obtient le dihydrate, puis ultérieurement, le sel anhydre. Dans ce cas, il ne se forme jamais de mono ou semi-

hydrate. Nous l'avons constaté en déterminant les tensions de vapeur du pentahydrate et de ses produits de déshydratation dans le vide, nous avons trouvé 4mm,3 pour le pentahydrate et 2mm,5 pour le dihydrate.

La mesure de ces tensions de vapeur a été faite avec le mode opératoire suivant qui permet d'obtenir sans aucune difficulté des résultats exacts à 1/20e de mm. près.

L'on introduit une quantité suffisante de pentahydrate finement pulvérisé dans un petit ballon de cristal, que l'on soude ensuite sur une canalisation reliée à une trompe à mercure. Cette canalisation est munie d'un robinet; avant celui-ci une dérivation mène à un manomètre à mercure et, après lui, une seconde dérivation porte un rodage permettant de fixer une ampoule de verre contenant de l'anhydride phosphorique. Un tube effilé sert à faire rentrer de l'air sec lorsqu'on casse la pointe.

On fait le vide après avoir refroidi le sel à — 15°, puis l'on ferme le robinet. On réchauffe le sel par uu bain d'eau maintenu exactement à + 15°. La tension de vapeur indiquée par le manomètre à mercure est lue au moyen d'un microscope donnant un grossissement de 60 diamètres. Le corps du microscope est fixé solidement en position horizontale sur la partie verticale mobile du statif, munie d'une vis micrométrique permettant d'apprécier facilement 1/50 de mm.

On fait des lectures jusqu'à ce que la pression ne varie plus. Moins de 2 heures à + 15° suffisent pour avoir une tension constante. L'on pèse ensuite exactement l'ampoule contenant l'anhydride phosphorique, après l'avoir bouchée, puis on la met en place sur l'appareil. Nous avons vérifié que le poids de cette ampoule ne varie pas plus d'un milligramme lorsqu'on la monte sur l'appareil, que l'on lait le vide, puis qu'on l'enlève après avoir fait rentrer de l'air sec et essuyé la graisse mise sur le rodage.

On fait le vide sur l'ampoule, puis on ouvre le robinet de communication avec le ballon, en général, pendant 10 minutes. Le sel se déshydrate. Lorsque le robinet a été refermé, on pèse l'ampoule à anhydride phosphorique et après 24 heures, temps nécessaire pour que la tension de vapeur du sel prenne une valeur constante, on maintient 2 heures à + 15° et on lit la pression an manomètre.

La courbe obtenue montre sans hésitation possible que le pentahydrate primaire fournit le dihydrate, puis directement le sel anhydre. Voici les chiffres obtenus :

Poids du pentahydrate : 5gr,583, correspondant à 2gr,026 d'eau. Les tensions observées pour les pertes d'eau suivantes sont indiquées dans le tableau page 1105.

Les mono et semihydrates primaires se forment, par contre, facilement par simple cristallisation des solutions sursaturées à la température ordinaire. Si l'on part du pentahydrate, il suffit de fondre ce sel vers 50°, puis de porter le liquide à l'ébullition pendant quelques instants, de façon à amener la concentration à une valeur comprise entre 18 et 22 molécules. Par cristallisation spontanée, suivie d'un réchauffement, on obtient au-dessus de 18° des

Corps existant	Perte d'eau en gr.	Tension en mm. de mercure
Pentahydrate primaire........	0	4,3
	0,992	4,3
	1,126	4,3
Dihydrate................	Valeur théorique 1gr,215	
	1,225	3,7
	1,277	2,8
	1,309	2,5
	1,340	2,5
	1,377	2,5
	1,401	2,5
	1,418	2,5
	1,465	2,5
	1,520	2,5
	7,572	2,5
	1,660	2,5
	1,682	2,5
	1,905	2,5
	1,950	2,5
Sel anhydre..................	2,030	0

cristaux de monohydrate. S'il y a légère surchauffe, il se forme du semihydrate.

Si l'on ensemence les liquides contenant ces cristaux avec du dihydrate, l'on observe un dégagement de chaleur et une transformation en ce nouvel hydrate.

Il est donc nettement établi qu'à partir du pentahydrate primaire l'on peut, tout en restant dans la même série d'hydrate, observer deux processus entièrement distincts de déshydratation. Le plus brutal ne donne naissance qu'au dihydrate et l'autre aux mono et semihydrates qui, bien que plus déshydratés, sont moins stables que le premier et peuvent se transformer en celui-ci en absorbant de l'eau et de la chaleur.

Ce fait n'a été signalé, à notre connaissance, avec aucun sel. Il semble important pour l'étude de la composition si mal connue des hydrates salins.

Nous donnons dans les tableaux ci-dessous les valeurs qui nous ont permis de tracer les courbes du système étudié.

(Tableaux).

Numéro de l'essai	Concentration en molécules de $S^2O^3Na^2$ pour 100 molécules du mélange	Température de fusion
N°	Conc.	T. fusion
	Fusion de la glace.	
21	0,85	— 1°8
20	1,39	— 2,4
19	1,74	— 3,5
18	2,09	— 4,3
79	2,57	— 5
17	2,63	— 5,8
80	3,4	— 6,8
16	3,53	— 7,4
11	3,57	— 7,4
10	3,74	— 7,6
9	3,94	— 8,4
8	4,14	— 8,6
15	4,24	— 9,1
7	4,39	— 9,6
53	4,5	— 10
82	4,71	— 10,6 (1)
36	5,21	— 11
41	5,7	— 14
50	5,73	— 14 (2)
83	6,02	— 15,2
34	6,24	— 16
89	6,56	— 17,5
84	7	— 20,5
102	7,25	— 22,5

N°	Conc.	T. fusion	Remarques
			Hydrate inconnu.
81	7	— 19°8	Fusion complète après cristallisation complète à — 25°.

(1) Jusqu'à cette concentration, on observe un palier de fusion du cryohydrate à — 10°,6, puis la température de fusion de la glace qui a été observée au moyen de la vitesse de réchauffement. Pour les concentrations plus fortes, les cristallisations des solutions ont été incomplètes et c'est la température de fusion complète de la glace qui a été déterminée.

(2) Cette fusion a été obtenue après ensemencement par de la glace.

N°	Conc.	T. fusion	Remarques
			Hydrate à 12 molécules d'eau secondaire.
94	7,49	— 16°5	Obtenus par cristallisation incomplète à — 25°. Par suite, il n'y a pas de palier lors de la fusion.
85	8,02	— 16,3	
			Hydrate à 10 molécules d'eau primaire.
91-93 .	6,01	— 13°9	Crist. complète à — 20°. Donne souvent sel primaire et commence à fondre à — 17°.
73	6,34	— 11,5	Crist. incomplète à — 45°; palier à — 14°
89	6,56	— 10,5	— — — 25 ; — — 14,6
81	7	— 9,5	— complète — 25 ; — — 14,7
102	7,25	— 9	— — — 25 ; — — 14
90	7,49	— 8,6	— — — 25 ; — — 14
85	8,02	— 8,2	— — — 25 ; commence à fondre à — 10°.
95	8,45	— 7,9	— incomplète à — 25 ; commence à fondre à — 8°,7.
			Hydrate à 6 molécules d'eau secondaire.
77	6,24	— 16°	Cristall. complète à — 25°, palier à — 18°
101	6,56	— 13	Ensemencement à — 25
84	7	— 9,5	Cristall. complète à — 30
85	8,02	— 3	— — à — 25 , palier à — 18°
92	8,45	— 0,5	— — à — 25 — — 18
86	9	+ 3,4	— — à — 25 — — 18
88	10	8	Cristall. incomplète à — 30°, pas de palier.
97	11,92	12,9	— brutale dans bain à — 50° (elle est complète vers — 5°), pas de palier.
87	13	14	Cristall. incomplète à — 30°, pas de palier.
			Hydrate à 5 molécules d'eau secondaire.
73	6,34	— 14°	Cristall. incomplète à — 25°, pas de palier.
101	6,56	— 9	Ensemencement à — 25°
72	7,03	— 2	— à — 15
71	7,56	+ 2,5	— à — 15
59	7,98	5,4	— à — 15
58	8,98	14,5	Crist. spontanée complète à — 25°
88	10	20,8	— — — à — 25
18	10,98	25,5	— — — à — 15
97	11,92	28,1	— — — à — 5 et — 25°
87	13,01	30,1	— — — à — 5 et — 25°, pas de palier, tout est cristallisé à + 15°.

Nº	Conc.	T. fusion	Remarques
Hydrate à 5 molécules d'eau primaire.			
81	4,92	— 4°8	La cristallisation s'obtient soit en vase ouvert à — 15°, soit en vase fermé évitant l'introduction des germes étrangers entre — 30° et — 50°. On observe un palier de fusion du cryohydrate à — 10°6 jusqu'à la concentration de 8 molécules.
6	4,94	— 3,4	
36	5,21	— 1	
35	5,66	+ 3,6	
99	5,73	4,5	
83	6,02	8,5	
34	6,23	9,75	
1 ...	6,43	12,7	
33	6,87	15,7	
84	7,01	18,4	
32	7,64	23,1	
85	8,02	25,8	
31	8,59	31	
24	9,68	37,6	
104	10,97	41,5	
47	12,50	45,5	
46	13,46	46,9	
121	14,28	47,8	
122	15,02	48	
159	15,72	48,2	
44	16,55	48,3	
124	17,35	48,6	
150	17,80	48	
126	18,15	48	
Hydrate à 4 molécules d'eau secondaire.			
121	14,23	34°9	Cristallisation à — 15°, palier à 30°
122	15,00	37,9	— à — 15 — à 30
123	16,05	39	— à — 15 — à 30
152	16,74	40	— à — 15 — à 30
124	17,23	40,1	— à — 15 — à 30
Hydrate à 2 molécules d'eau primaire.			
27	15,57	49°6	Ensemencement à + 15°, palier à 48°
154	16,81	56,7	Crist. spontanée à + 15 — à 48
124	17,40	59	Ensemencement à + 15 — à 48
125	18,23	61,3	Crist. spontanée à + 15 — à 48
170	18,30	62,3	— — à + 15 — à 48
126	19,20	64,9	— — à + 15 — à 48

N°	Conc.	T. fusion	Remarques
			Hydrate à 2 molécules d'eau primaire (Suite).
167 ...	19,20	65°	Crist. spontanée à + 15°, pas de palier.
162 *b*...	19,40	65,5	— — et ensemencement à + 15°
144	19,51	66	Ensemencement à + 15°, palier à 48°
161	19,68	66,5	— — à + 15 — à 48
128	19,71	66,8	Crist. spontanée à + 15°, palier à 48°
			Hydrate à 1 molécule d'eau secondaire.
151	17,06	46°2	Crist. à — 15°
125	18,08	51,9	— à — 15°, palier à 41°
125	18,10	52,5	— à — 15 — à 41
126	19,20	59	— à — 15 — à 41
126	19,34	59,5	— à — 15 — à 41
128	19,75	61,4	— à — 15 — à 41
128	19,84	62,4	— à — 15 — à 41
165	20,19	63,5	— à — 15°, pas de palier
133	20,48	65,4	— à — 15 — —
164	20,79	66,5	— à — 15 — —
136	20,86	66,8	— à — 15 — —
138	21,17	67,5	— à + 15 — —
166	21,39	69,1	— à + 15 — —
165	21,64	69,5	— par ensemencement, pas de palier.
			Hydrate à 1 molécule d'eau primaire.
60	17,92	45°6	Crist. incomplète à — 10°, pas de palier.
171	18,49	49,5	Cristallisation à — 15°, palier à 48°
170	18,62	51,5	— à — 15 — à 48
170	19,05	53,5	— à — 15 — à 48
165	19,33	55,5	— à 0 — ã 48
162	19,61	57,5	— à 0 — à 48
61	19,81	59	— à + 15 — à 48
163	20,06	60,5	— à + 15 — à 48
165	20,22	61,7	— á — 5 — à 48
169	20,64	63,75	— à + 15 — à 48
163	20,84	65	— à + 15 — à 48
164	21,86	70	— à + 5 — à 48
165	22,17	71,5	— à 0 — à 48
166	22,26	72	— à — 10 — à 48
166	22,45	72,5	— à + 15 — à 48

N°	Conc.	T fusion	Remarques
			Hydrate à 1/2 molécule d'eau primaire.
169	18,77	59°5	Crist. à — 15°, palier à 48°
167	19,06	63,5	— à — 15 — à 48
167	19,32	65	— à — 15 — à 48
144 *b*...	19,40	66,5	— lente à + 15° palier à 48°
127	19,44	67,2	— à + 15°, palier à 48°
169	19,75	69,5	— lente à + 15°, palier à 48°
143 *b*...	19,80	70	— — à + 15 — à 48
169	20,07	72	— à + 15°, palier à 48°
143	20,44	75	— lente à + 15°, palier à 48°
169	20,72	76	— — à + 15° — à 48
166	22,26	88	— complète à — 15°, palier à 48°
			Sel anhydre.
128	19,69	61°	Crist. à — 15°, palier à 41°
144	19,72	61,7	— incomplète, lente à + 15°, pas de palier
129-162.	19,90	67	— — — à + 15°, palier à 48°
169	19,94	68	— — — à + 15 — à 48
144	19,96	68,5	Ensemencement à + 15°, palier à 48°
129	19,98	69,5	— à + 15° pas de palier
130	20,08	69,8	Crist. à — 15°, palier à 41°,5
169	20,22	74	Ensemencement à + 15° palier à 48°
132	20,29	74,6	Crist. lente à + 15°, palier à 48°
167	20,42	76,5	— — à — 15° — à 48
167	20,48	79,75	Ensemencement à + 15°, palier à 48°
135	20,80	83	Crist. à — 15°, palier à 48°
169	20,97	88	— à — 15 — à 48
169	21,19	91	Ensemencement à + 15°, palier à 48°
169	21,30	93,5	Crist. lente à + 15°, palier à 48°
163	21,58	97	— — à + 15 — à 48°
166	22,32	107	— — à — 15 — à 41,5
115	22,60	112	— à + 15°, palier à 48°
166	22,69	112,5	— à + 15 — à 48
167	22,91	114,5	— à + 15 — à 48

L'emploi de l'analyse thermique pour l'étude du système hyposulfite de sodium et eau permet donc de déterminer l'existence de nombreux hydrates de ce sel. Ainsi que Jones l'avait déjà constaté, la courbe de refroidissement ne donne aucun résultat à cause de la sursaturation très accentuée des solutions. Par contre, par réchauffement nous avons obtenu des valeurs exactes et, si l'on se met à l'abri des ensemencements par germes étrangers, on peut suivre

les conditions de formation et l'existence de très nombreux hydrates.

Un certain nombre des courbes de solubilité obtenues par Young et Burke, après ensemencement, n'ont pas été reproduites par nous qui n'avons considéré, à quelques rares exceptions près, que les mélanges ayant cristallisé spontanément.

Par contre, au-dessous de 0°, nous fournissons des courbes nouvelles indiquant l'existence de deux nouveaux hydrates ; et au-dessus de 16^{mol},66, nous ne sommes plus d'accord dans nos déterminations avec celles des auteurs américains.

Les divers hydrates peuvent être, ainsi que Young et Burke l'ont déjà proposé, répartis en plusieurs séries. Les nouvelles déterminations que nous avons faites, en particulier, au-dessous de 0° et au-dessus de 55°, nous ont permis de vérifier que cette conception paraissait exacte. Nous pensons même que les conséquences de cette division en séries peuvent être poussées beaucoup plus loin que ne l'indiquent ces auteurs. La classification donnée par eux n'avait pour but que de renseigner sur la dépendance des divers hydrates entre eux, et nos essais nous ont permis de constater que le nombre de séries et d'hydrates qu'ils ont décrits est trop considérable.

Au lieu de cinq séries, il n'en existe que deux. Nous indiquons ci-dessous, en face des hydrates décrits antérieurement, ceux dont nous avons reconnu l'existence par les courbes de réchauffement.

Nombre de molécules d'eau	Série indiquée par Young et Burke	Série réelle
12	Hydrate inconnu	Secondaire, fusion vers —16°
10	— —	Primaire, fusion vers —8°
6	Tertiaire, fusion à 14°,35	Secondaire
5	Primaire, fusion à 48°,45	Primaire
5	Secondaire, pas de fusion	Secondaire
4	— , fusion à 41°,65	—
2	Primaire, pas de fusion	Primaire
2	Quinternaire	
4/3	Quaternaire	
1	Secondaire	
1	Tertiaire	Secondaire
1	Quinternaire	Primaire
2/3	Tertiaire	
1/2	Quinternaire	

Les hydrates secondaires prennent toujours naissance à une température moins basse, mais fondent, par contre, à une température plus basse que les primaires. Ils sont moins stables que ces derniers. Un hydrate primaire provoque, en effet, la transformation d'un hydrate secondaire en primaire, alors que la réciproque n'est

pas possible. De même, lors du refroidissement des solutions, si l'on se met à l'abri des actions extérieures, et des ensemencements par germes en particulier, il est nécessaire que l'hydrate secondaire cristallise avant le primaire, sans quoi l'on ne pourrait obtenir que ce dernier.

Les deux séries sont complètement distinctes et ne se raccordent que par les courbes situées aux extrémités des diagrammes figurant la fusion de la glace et celle du sel anhydre. Ces dernières sont, en effet, uniques, que l'on ait affaire à des hydrates de la série primaire ou de la série secondaire.

Par contre, pour les concentrations comprises entre ces courbes extrêmes, il n'y a aucun point de raccordement ou de transition entre les hydrates des diverses séries. Young et Burke ont fourni une température pour le point de transition d'un hydrate primaire (à 2 molécules) en un hydrate secondaire (à 4 molécules). Cette transformation nous paraît impossible à obtenir et nous n'avons pu, en effet, y parvenir. Un hydrate primaire, donc de la série la plus stable, ne peut se transformer en un hydrate secondaire moins stable.

Il nous a été donné de constater que la déshydratation du pentahydrate primaire peut s'effectuer de deux manières totalement différentes, sans qu'il y ait aucun point de transition entre les hydrates primaires obtenus dans chaque processus. L'observation et la séparation complète des hydrates de l'hyposulfite en deux séries non reliées par des points de transition, l'existence même dans la série la plus stable de deux processus de déshydratation entièrement distincts à partir du pentahydrate, sont des faits importants pour l'étude de la constitution si mal connue des hydrates salins.

Il est, du reste, utile de remarquer que l'étude de l'action de la chaleur sur le même sel, nous a conduit à la conclusion qu'il ne possède pas une formule de constitution simple. L'existence d'un semihydrate permet de penser à une molécule condensée avec deux ou mieux quatre molécules simples, car ce dernier chiffre s'accorde mieux avec les résultats donnés par la chaleur.

Il est également possible que l'existence de la série secondaire des hydrates avec sursaturation de la série primaire soit due à la même cause.

Cette étude montre, en outre, que dans la pratique de l'analyse thermique, la courbe de refroidissement peut donner des résultats fort incomplets, surtout si l'on procède à des ensemencements. En provoquant, au contraire, systématiquement la cristallisation spontanée et à l'abri des ensemencements par germes étrangers, on peut, avec la courbe de réchauffement, observer de nouvelles combinaisons.

Il nous semble enfin évident que dans les solutions aqueuses d'hyposulfite de sodium, les hydrates ne préexistent pas. On ne peut, en effet, expliquer d'une autre manière, comment un seul d'entre eux cristallise pour les concentrations comprises entre $6^{mol},5$ et 8, alors que cinq hydrates sont capables de se former par sursaturation successive des autres.

N° 120. — Susceptibilité comparée de divers phosphates naturels envers les acides, et sa détermination par l'acide citrique ; par MM. G. ANDRÉ et H. COPAUX.

(11.7.1924.)

On connait l'intérêt qui s'attache au problème de l'assimilabilité par les plantes des substauces nutritives contenues naturellement dans le sol ou que l'on met à leur disposition sous forme d'engrais. Ce problème revêt une importance particulière lorsqu'il s'agit de l'acide phosphorique, lequel ne se rencontre, au sein d'une terre n'ayant jamais reçu de matières fertilisantes, que sous des formes très peu solubles (phosphate tricalcique) ou même insolubles dans l'eau pure. Dans les conditions naturelles, cependant, cette très faible solubilité se trouve accrue du fait de la présence dans le sol de certains corps qui agissent comme des solvants plus ou moins énergiques : gaz carbonique (dont l'activité dissolvante est, toutefois, d'autant plus faible que ce gaz a dissous davantage de calcaire), sulfate de chaux, sel marin, matières humiques, etc.

Il est admis assez généralement que les solutions naturelles d'acide phosphorique présentent, chez un sol déterminé, une constance de composition qui est la caractéristique de ce sol (Schloesing fils), et que, lorsque le taux de cet acide vient à diminuer par suite de l'absorption végétale, une nouvelle quantité d'acide entre en solution pour rétablir le taux initial.

Une autre explication du mécanisme de la solubilisation et de l'absorption de l'acide phosphorique a souvent été mise en avant. On suppose — et cette manière de voir est encore l'objet de nombreuses discussions — que les poils radicaux sont capables de dissoudre directement les phosphates insolubles en raison même de leur contact intime avec les particules terreuses. Ces poils secréteraient un liquide acide chez lequel domine l'acide citrique : d'où l'emploi de cet acide préconisé, il y a déjà longtemps, pour estimer la fraction de l'acide phosphorique qui, dans un échantillon de terre végétale donnée, est réputé être assimilable par les plantes.

Cette faculté d'assimilation que l'on attribue aux phosphates solubles dans l'acide citrique (à un certain degré de concentration) intervient dans l'appréciation de la valeur commerciale des scories de déphosphoration dont on estime, par pure convention, les qualités fertilisantes d'après le taux de solubilité, dans l'acide citrique à 2 0/0, de l'acide phosphorique qu'elles contiennent. Un phosphate naturel, insoluble dans l'eau, serait donc caractérisé, quant à son énergie nutritive, par la fraction de ce phosphate susceptible de de se dissoudre dans l'acide citrique à 2 0/0.

D'après une généralisation, également conventionnelle, il en serait de même dans le cas de l'acide phosphorique tel qu'il existe au sein de la terre arable. On admet, à la suite de nombreuses expériences, appuyées sur des observations culturales, que, plus le rapport entre l'acide phosphorique soluble à l'acide citrique et

l'acide phosphorique total est grand dans une terre, plus faibles sont les avantages qui résultent de l'application à cette terre d'engrais phosphatés solubles. Ce n'est donc pas tant la dose absolue de l'acide phosphorique qu'il importe de considérer comme facteur de la fertilité, que la grandeur du rapport précédent.

I. Les expériences dont nous allons maintenant présenter les résultats sont susceptibles d'apporter quelques éclaircissements au problème dont nous venons de rappeler les données essentielles.

Voici les analyses de quatre phosphates naturels dans lesquelles figurent : le dosage de l'acide phosphorique total, le dosage de l'acide phosphorique soluble dans une solution à 2 0/0 d'acide citrique, le quotient obtenu en divisant le second chiffre par le premier, et, enfin, le dosage du calcaire dans chacun de ces échantillons. Ces phosphates ont été pulvérisés et passés au tamis n° 100. On a fait agir, sur 5 gr. de matière, 500 cc. d'une liqueur à 2 0/0 d'acide citrique à froid, pendant une 1/2 h. d'une agitation continue.

	P^2O^5 total 0/0	P^2O^5 soluble dans l'acide citrique à 2 0/0	P^2O^5 soluble / P^2O^5 total	CO^3Ca 0/0
1 Zebbeus (Tunisie).	24.1	8.8	36.5	14.8
2 Gafsa (Tunisie)....	25.3	8.9	35.1	12.6
3 Pebble (Floride)...	32.3	5.9	18.2	5.5
4 Maroc............	32.3	9.6	29.7	8.2

Il ressort de l'examen de ces chiffres que les deux premiers échantillons, les moins riches en acide phosphorique, possèdent une solubilité dans l'acide citrique deux fois plus grande que celle du troisième, et supérieure d'un quart à celle du quatrième.

La teneur en calcaire, très variable du reste suivant les échantillons, n'est évidemment pas susceptible à elle seule d'expliquer de pareilles différences. D'une part, en effet, la neutralisation partielle de l'acide citrique, imputable au calcaire, n'entraîne qu'une faible diminution du taux de cet acide : dans 10 gr. d'acide citrique pur cristallisé $C^6H^8O^7.H^2O$ il entre 9gr,14 d'acide réel. Le premier échantillon (Zebbeus), contenant 14,8 0/0 de carbonate calcique, renferme, dans 5 gr., 0gr,74 CO^3Ca exigeant 0gr,947 d'acide citrique pour donner du citrate tricalcique. Il reste encore, comme acide citrique disponible, 9gr,14 — 0gr,947 = 8gr,193. En outre, la preuve que la présence de ce calcaire n'exerce qu'une influence secondaire résulte de ce fait que le troisième échantillon (Pebble), le plus pauvre en calcaire, n'accuse qu'une faible solubilité dans l'acide citrique. Il faut naturellement en conclure que la structure intime des grains phosphatés, dont la vulnérabilité est inégale, entre ici en jeu, et que les taux de solubilité si variables que nous avons constatés relèvent d'une différence dans cette structure.

Puisqu'il est d'usage, comme nous l'avons rappelé plus haut, d'apprécier la valeur commerciale des scories de déphosphoration d'après le taux de solubilité dans l'acide citrique à 2 0/0 de l'acide phosphorique que contiennent ces scories, il semble légitime d'admettre que l'on doit attribuer au réactif citrique une valeur égale en ce qui concerne les phosphates naturels examinés ici,

sous certaines réserves cependant qu'il convient de formuler tant que des essais culturaux bien conduits n'auront pas confirmé cette manière de voir.

On peut donc avancer — cette dernière restriction étant faite — que les deux premiers échantillons, les plus solubles dans l'acide citrique, doivent vraisemblablement posséder une valeur fertilisante supérieure à celle des deux derniers.

II. Aux expériences qui précèdent, nous ajouterons ce qui suit. Une apatite fluorée du Canada, pulvérisée et passée au tamis n° 100, contenant 41,2 0/0 P^2O^5, a été traitée comme plus haut par 500 cc. d'une liqueur citrique à 2 0/0. La quantité de P^2O^5 qui s'est dissoute dans ces conditions s'est élevée à 2,35 0/0. Le rapport $\frac{P^2O^5 \text{ soluble}}{P^2O^5 \text{ total}} = 5,7$ est notablement plus faible que ceux que présentent les phosphates étudiés ci-dessus. Comme ici le calcaire est absent, on en conclut, conformément d'ailleurs aux données bien connues, que l'acide phosphorique des apatites doit être plus difficilement assimilable par les végétaux que l'acide tel qu'il se rencontre dans la plupart des phosphates naturels amorphes. Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur quelques particularités intéressantes que présente la solubilité des apatites dans l'acide citrique pris sous divers degrés de concentration.

On peut conclure de tout ce qui précède que si l'emploi de l'acide citrique permet, dans une certaine mesure, d'apprécier la valeur fertilisante probable d'un phosphate, il conviendrait cependant à l'avenir de faire usage vis-à-vis de ce genre d'engrais de la seule méthode de dissolution rationnelle, c'est-à-dire l'attaque par le gaz carbonique en présence de l'eau, méthode recommandée d'ailleurs par beaucoup d'auteurs. Il est bien entendu que l'on doit, avant tout, donner la première place à l'expérimentation directe sur telle ou telle terre dont on déterminera aussi exactement que possible la constitution physique et chimique préalable. Il sera, de plus, nécessaire de ne pas se contenter d'observations faites au cours d'une seule année : on sait, en effet, le rôle capital que joue la répartition de l'eau pluviale suivant les différentes saisons en ce qui concerne l'élaboration des dissolutions aux dépens desquelles se nourrit le végétal.

N° 121. — Susceptibilité comparée de divers phosphates naturels envers les acides et sa détermination par le potentiomètre, par MM. H. COPAUX et J. DARIC.

(11.7.1924.)

Nous laisserons de côté la question, déjà traitée dans le mémoire précédent, du choix des réactifs les plus capables d'imiter *in vitro* les conditions d'attaque d'un phosphate incorporé au sol, pour ne considérer que le fait de l'inégale résistance des divers phosphates naturels à l'action des acides.

Le classement minéralogique qu'on établit entre eux à l'aide d'un réactif conventionnel comme l'acide citrique ne serait-il pas

obtenu aussi bien par un autre procédé, plus général, où, partant d'un acide quelconque, on déterminerait l'affaiblissement de concentration en ions H qu'il a subi, après épuisement de son action dissolvante sur le phosphate en excès ?

Prenons, par exemple, de l'acide chlorhydrique *n*/10 et un phosphate naturel déterminé.

Le minéral est réduit en une poudre fine, passant totalement ou presque totalement au tamis 100 ; on en prélève 5 gr., qu'on agite mécaniquement avec 25 cc. de ClH *n*/10, pendant une demi-heure, temps reconnu suffisant pour la saturation, puis, le liquide filtré, additionné d'un petit excès de quinhydrone, est soumis à la mesure potentiométrique.

Pour cela, on constitue une pile, à la manière décrite par MM. Kling et Lassieur, dans une publication récente (1), avec une électrode au calomel, d'une part, et de l'autre, une électrode d'hydrogène (platine poli, quinhydrone et liquide à mesurer), la liaison des deux électrodes étant établie par une solution saturée de ClK.

La force électromotrice de l'élément est mesurée en millivolts, par comparaison avec celle d'un élément Weston, au potentiomètre de Chauvin et Arnoux, avec une précision de l'ordre du 1/2 millivolt, si l'on complète l'appareil par un galvanomètre Despretz-d'Arsonval comme instrument de zéro.

Sur le phosphate, déjà traité par 25 cc. et séparé du premier liquide décanté, on verse 25 ou 50 autres cc. de ClH *n*/10, on agite encore pendant une demi-heure, on renouvelle la mesure au potentiomètre, et l'on construit ainsi un graphique portant en ordonnées les forces électromotrices correspondant à chacun des liquides d'attaque après réaction, et en abscisses, les volumes cumulés d'acide chlorhydrique *n*/10, qui ont été mis en contact avec le phosphate, depuis le commencement de l'épuisement.

En appliquant ce procédé à un échantillon d'apatite fluorée du Canada, à 41,2 0/0 P^2O^5 — titre voisin de celui qui répond à la formule idéale $(P^2O^8Ca^3)^3.F^2Ca$ ($P^2O^5 = 42$ 0/0) — nous avons obtenu un certain nombre limite, d'environ 365 millivolts, pas très inférieur à celui qui correspond à ClH *n*/10 lui-même (393) ; en effet, l'apatite, espèce phosphatée cristallisée, est trop peu attaquable pour diminuer beaucoup la concentration en ions H de l'acide.

Nous avons été d'abord surpris cependant de trouver sur d'autres apatites des nombres notablement différents, et aussi des solubilités citriques différentes, même quand la teneur en P^2O^5 du minéral ne s'écartait pas beaucoup de 42 0/0, mais cette anomalie, qui appelle une étude plus complète, nous paraît tendre à prouver que l'apatite, conformément à l'opinion des minéralogistes, est moins une espèce définie qu'un type, sujet à d'assez grandes variations, par remplacements isomorphiques de F par Cl, OH, CO^3, etc.

Avec les phosphates naturels, qui sont mélangés de gypse, de quartz, d'argile, et surtout de calcite, les perturbations sont d'un autre genre ; les plus carbonatés, à 20-25 0/0 de CO^3Ca, donnent

(1) *Chimie et Industrie*, vol. 10, p. 221 ; 1923.

une courbe qui s'élève très lentement, traverse un palier indécis correspondant à la calcite, et n'atteint sa valeur finale que lorsque l'épuisement a enlevé la majeure partie du calcaire.

Aussi, pour avoir des courbes plus significatives, avons-nous décarbonaté nos échantillons, en les faisant digérer avec une solution bouillante de chlorure d'ammonium en excès, jusqu'à disparition d'odeur ammoniacale ; le calcaire réagit en formant du chlorure de calcium et du carbonate d'ammonium, sans qu'il passe traces de P^2O^5 dans le liquide, car les phosphates naturels sont complètement insensibles à l'action des liqueurs salines, neutres ou basiques, même bouillantes, alors que les acides dilués, si ménagée que soit leur action, dissolvent toujours un peu de phosphate, en même temps que du carbonate.

D'ailleurs, même l'ébullition avec les sels ammoniacaux n'élimine pas tout le carbonate de calcium ; il en reste un peu, très probablement en combinaison avec $P^2O^8Ca^3$, au sein de ces granules amorphes de « colophanite », facilement visibles au microscope, en coupe mince, qui constituent essentiellement les phosphates sédimentaires, et surtout les phosphates de l'Afrique du Nord (1). Mais ce reste de CO^3Ca ne dépasse pas 5 à 6 0/0 et ne gêne pas sérieusement les mesures.

Toutes les courbes de phosphates naturels inscrites sur notre graphique se rapportent à des minerais ainsi décarbonatés (sauf l'apatite qui ne contenait pas de CO^2) pendant une heure et demie environ, puis lavés et séchés à froid ; nous y avons joint comme type de phosphate très attaquable, deux échantillons de phosphate tricalcique, précipités par nous en versant une solution de phosphate de sodium dans une autre solution contenant la quantité de Cl^2Ca requise pour la formation du sel tribasique, plus de l'ammoniaque. L'un était préparé depuis quelques jours, l'autre, depuis un an, et tous les deux ont donné presque exactement les mêmes valeurs — un peu plus élevées au début pour le second, qui n'était pas complètement sec.

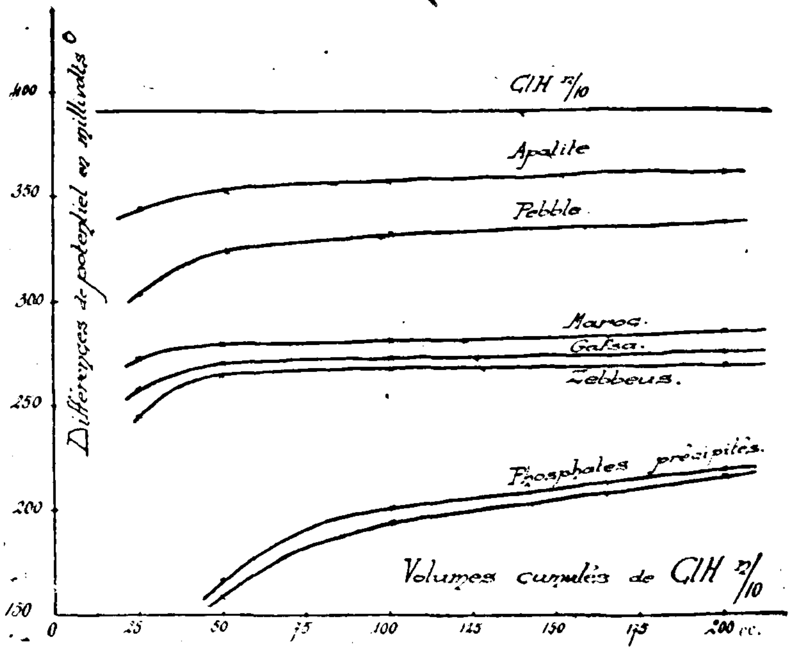
Résultats.

Forces électromotrices en millivolts observées à 20° avec les liquides provenant du traitement de 5 gr. d'échantillon par des quantités croissantes de HCl *n* 10. (Voir tableau page 1118).

Conclusions. — *1.* Nous ferons observer d'abord qu'une liqueur acide, saturée de tout le phosphate qu'elle a pu dissoudre, ne précipite rien, quand elle est soumise ensuite à une légère concentration, contrairement à la dissolution saturée d'un sel. La réaction est ici limitée, mais non réversible ; elle s'arrête pour une acidité résiduelle qui dépend de l'état du solide expérimenté, comme si la molécule phosphatée n'était vulnérable aux ions hydrogène que lorsqu'ils sont ramassés sous une densité minima, caractéristique de sa grosseur.

(1) A. Lacroix, *Minéralogie de la France*, t. 4, p. 561.

	25 cc. ClH n/10	+ 25 autres cc.	+ 50 autres cc.	+ 100 autres cc.	Taux de solubilité dans l'acide citrique à 2 0/0 d'après le mémoire précédent
Apatite fluorée du Canada................	347	355	360	364	5.7 0/0
Pebble de Floride	304	326	333	343	18.2 0/0
Phosphate du Maroc....	273	279,5	282	287,5	29.7 0/0
Phosphate de Gafsa .... (Tunisie).	257	271	274	277,5	35.1 0/0
Phosphate de Zebbeus.. (Tunisie).	246	267	267,5	272	36.5 0/0
Phosphate tricalcique précipité, préparé depuis un an................	»	159	194	218	environ 80 0/0
Phosphate tricalcique précipité, préparé depuis 3 ou 4 jours	»	168	202	216	—



2. La méthode électrométrique classe les phosphates naturels exactement dans le même ordre que la méthode à l'acide citrique. Elle assigne aux phosphates d'Amérique un degré de résistance aux acides bien plus élevé que celui des phosphates nord-africains, plus attaquables, donc vraisemblablement plus assimilables, et l'on pourrait, par l'une comme par l'autre méthode, déterminer empiriquement l'origine d'un phosphate naturel, par simple comparaison avec une échelle de types.

Dans les deux cas, le calcaire intervient, et neutralise partiellement le réactif acide, mais pratiquement, on ne peut pas dire qu'il fausse le classement, en ce sens que la neutralisation qu'il provoque, s'accomplissant aussi bien dans le sol, ne peut que retarder l'assimilation de la partie phosphatée, et doit entrer en ligne de compte dans l'estimation de l'efficacité probable du minerai. Mais si l'on veut surtout, comme c'était notre cas, définir l'état du granule phosphaté lui-même, il faut renouveler les attaques partielles et les mesures, jusqu'à l'épuisement du calcaire, ou mieux décarbonater d'abord l'échantillon.

3. Enfin, nous croyons que cette méthode, appliquée à des objets moins complexes que les phosphates naturels, permettrait de distinguer plusieurs espèces dans un mélange ou encore de suivre l'évolution que subissent avec le temps un certain nombre de précipités.

N° 122. — Recherches sur les métaphosphates (2e note); par M. Paul PASCAL.

(8.5.1924.)

Dans un travail récent (1), nous avons indiqué de quelle façon on peut préparer le métaphosphate normal de sodium PO^3Na et critiqué l'assimilation à ce sel des métaphosphates insolubles connus depuis Graham. Depuis, diverses notes à l'Académie des Sciences (2) ont montré que l'on pouvait passer d'un polymétaphosphate à un autre par une série de transformations régulières.

Avant d'établir de façon détaillée la filiation des représentants de cette famille si complexe, nous croyons devoir alléger l'exposé en revenant sur les sels insolubles; nous établirons leurs relations avec les trimétaphosphates, les tétramétaphosphates et les hexamétaphosphates, et nous montrerons qu'il en existe deux familles chimiquement distinctes.

La littérature chimique abonde en mémoires consacrés depuis cent ans à cette famille complexe de sels, mais les données recueillies jusqu'ici sont si incomplètes encore, si peu cohérentes et si compliquées dans leur ensemble qu'il ne sera pas déplacé de rappeler sommairement l'essentiel de nos connaissances sur ce sujet.

Après les recherches de Graham (3) sur l'acide métaphosphorique,

(1) Pascal, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 1611.
(2) Pascal, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 1298 et 1924, t. 178, p. 211.
(3) Graham, *Pogg. Annalen*, 1834, t. 32, p. 61.

Fleitmann, soit seul (1), soit en collaboration avec Henneberg (2), lit l'analyse de nombreux sels doubles et crut pouvoir admettre l'existence de cinq acides métaphosphoriques $(PO^3H)^n$ différant par leur degré de condensation; il distingua ceux qui correspondaient aux valeurs : 1.2.3.4.6 de l'indice *n*.

Nous avons déjà fait la critique (*loc. cit.*) de l'assimilation aux monométaphosphates des sels alcalins insolubles, dont Graham avait obtenu le premier représentant en chauffant plusieurs jours à 315° le « sel de phosphore » $PO^4H(NH^4)Na$ ou le pyrophosphate acide; mais cette tradition s'est conservée depuis Fleitmann, et on a eu le tort de désigner sous le nom de sels de Maddrell, tous les sels alcalins insolubles, bien que cet auteur (3) n'ait pas apporté à leur étude une contribution spécialement originale, et bien que rien n'ait permis de considérer tous ces sels comme de constitution identique.

Plus tard, Jamieson (4), puis Knorre (5), préparèrent le même sel en chauffant un pyrophosphate acide ou un mélange de phosphate bimétallique avec un sel d'ammonium; ils signalèrent la formation simultanée de métaphosphates solubles : trimétaphosphate et hexamétaphosphate, quand on laissait la température monter trop brutalement. Mais entre temps, Kurrol (6) avait signalé l'existence d'un métaphosphate de sodium insoluble cristallisé, obtenu au contraire à température élevée par refroidissement lent de l'hexamétaphosphate fondu. Tammann (6) confirmait bientôt ce résultat et soupçonnait une différence de constitution entre le sel de Maddrell et le sel de Kurrol. Knorre (5) devait plus tard combattre très vivement cette façon de voir, et à tort d'ailleurs.

Les trimétaphosphates sont caractérisés par leur solubilité; les sels alcalins ne précipitent donc par aucun sel métallique, du moins en liqueur diluée. On a considéré pendant longtemps comme très difficile leur obtention à l'état de pureté. Rose (7), Lindboom (8), Tammann (9), décomposant par la chaleur un pyrophosphate acide ou un phosphate monométallique, obtinrent en effet des trimétaphosphates cristallisables, souillés tantôt par le sel insoluble de Maddrell, tantôt par l'hexamétaphosphate, jusqu'au moment où Knorre (5) put préparer uu sel pur en chauffant un mélange de phosphate bimétallique et de sel d'ammonium, mais en évitant de dépasser 300° pour ne pas atteindre la fusion; il indiqua d'ailleurs que la fusion donne lieu à une transformation partielle en hexamétaphosphate, et que, réciproquement, la fusion de ce dernier, suivie d'un refroidissement lent, permet d'extraire de la masse vitreuse

(1) Fleitmann, *Pogg. Annalen*, 1849, t. **78**, p. 239 et 1849, p. 338.
(2) Fleitmann et Henneberg, *Pogg. Annalen*, 1845, t. **65**, p. 304.
(3) Maddrell, *Liebigs Annalen*, 1847, t. **61**, p. 53.
(4) Jamieson, *Ann. der Pharm.*, t. **59**, p. 350.
(5) Knorre, *Zeit. anorg. Ch.*, 1900, t. **24**, p. 369.
(6) Tammann, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1892, t. **45**, p. 417. — Voir Kurrol, *ibid.*, p. 467.
(7) Rose, *Pogg. Annalen*, 1849, t. **76**, p. 1.
(8) Lindboom, voir Knorre, p. 378.
(9) Tammann, *Zeit. physik. Ch.*, 1890, t. **6**, p. 122.

une proportion appréciable de trimétaphosphate plus rapidement soluble.

Les tétramétaphosphates ont été obtenus purs, et caractérisés par leur conductibilité électrique (1) en partant du métaphosphate de plomb préparé à basse température ($< 400°$). Le sel, décomposé par le sulfure de sodium, donne des solutions dépourvues de viscosité, par opposition aux produits qui auraient résulté d'une chauffe plus marquée de la matière première.

Les tétramétaphosphates sont cristallisables, comme les trimétaphosphates et non hygroscopiques ; ils précipitent la plupart des sels métalliques.

Sons le nom d'hexamétaphosphates, on a jusqu'ici distingué des corps préparés de deux façons différentes.

Graham, Fleitmann..., obtinrent un sel de sodium hygroscopique au départ du « sel de phosphore » ou du pyrophosphate acide, que l'on fondait au rouge et faisait relroidir rapidement. Le « sel soluble de Graham » ainsi préparé a paru hétérogène à Tammann, car sa solution donne souvent par le nitrate d'argent un précipité formé d'une partie cristalline et d'une partie huileuse; de plus, les conductibilités moléculaires et les abaissements cryoscopiques varient avec le mode de préparation et en particulier avec la vitesse de refroidissement du sel fondu.

Pour toutes ces raisons, et sans préciser la cause de ces anomalies, Tammann préfère donner le nom d'hexamétaphosphates aux sels de la seconde espèce, qui s'obtiennent, depuis Fleitmann et Warschauer (2), par double décomposition entre les sulfures alcalins et un métaphosphate insoluble, préparé au-dessus de 400°, à partir d'un oxyde de métal lourd et d'un léger excès d'acide phosphorique (Fleitmann les regardait comme des tétramétaphosphates, prenant d'ailleurs les tétramétaphosphates vrais pour des dimétaphosphates).

Cependant, ces corps gommeux paraissent encore moins bien définis et les plus grandes divergences règnent à leur sujet. Pour Warschauer, les sels visqueux sont précipités (comme les colloïdes) par les solutions salines, mais le même auteur note une certaine solubilité du sel de plomb, caractéristique cependant des trimétaphosphates. Tammann (3), tout en leur reconnaissant une constitution bien définie, leur applique dans un de ses mémoires l'épithète de « sels colloïdaux ». Enfin, d'après Glatzel (4), si l'on refroidit lentement le métaphosphate métallique, obtenu au-dessus de 400°, qui sert de matière première, on en fait dériver des sels alcalins cristallisables. Il paraît donc probable que les divers auteurs ont eu entre les mains des métaphosphates très différents les uns des autres, et il n'est même pas démontré que chacun d'eux ait su les reproduire toujours identiques à eux-mêmes. Glatzel, pour son compte, a certainement opéré sur des mélanges de tétramétaphosphates et de trimétaphosphates provenant de la transformation du sel de plomb initial au cours du refroidissement.

(1) Warschauer, *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 36, p. 137.
(2) Warschauer, *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 36, p. 137.
(3) Tammann, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1892, t. 45, p. 417.
(4) Glatzel, *Inaug. Dissert.*, Würtzburg, 1880.

De toutes ces données assez confuses et parfois même contradictoires, recueillies par des auteurs peu soucieux d'équilibres ou de transitions possibles, il se dégageait cependant l'impression qu'il devait exister plusieurs sels alcalins insolubles et la certitude que l'on pouvait passer à ces mêmes sels par les trimétaphosphates, les tétramétaphosphates ou les hexamétaphosphates.

C'est par la vérification et l'extension de ces présomptions que nous allons commencer notre exposé.

Sels insolubles de Maddrell.

Dans ce qui va suivre, nous aurons l'occasion de classer les sels alcalins insolubles en deux catégories : ceux que ne dissout aucune solution saline, et ceux qui sont solubles dans les pyrophosphates et les hexamétaphosphates. Nous avons déjà montré (1) le caractère nettement colloïdal de ces derniers sels et suivi leur évolution par la mesure des viscosités de leurs solutions; c'est à cette propriété physique que nous aurons encore recours ici.

Toutes les données de ce genre qui vont suivre représenteront donc à 20°, sauf spécification contraire, la viscosité en C. G. S. mesurée directement sur des solutions très diluées, titrant $2n/100$ en sel insoluble dans l'eau pure et $n/10$ en hexamétaphosphate du même métal. Nous rappelerons en passant que dans ces conditions de température, la viscosité de l'eau pure est égale à 100.10^{-4} et celle des solutions $n/10$ en métaphosphate égale à 104.10^{-4}.

Lorsqu'on chauffe très progressivement à l'air le phosphate monosodique, ammoniacal ou non, il se transforme d'abord en pyrophosphate acide, puis, dès 245-250°, apparaît le métaphosphate de sodium; mais c'est la variété insoluble dans l'eau, insoluble également dans les solutions de pyrophosphate ou d'autres métaphosphates, et cette particularité permet de suivre facilement la réaction.

En maintenant le phosphate monosodique ou le pyrophosphate acide à température constante dans des vapeurs de dipbényle (252°), de bromonaphtalène (281°), de benzoate de benzyle (320°) ou de mercure (355°), pendant des temps variables, on constate que la partie restée soluble ne contient pas trace de métaphosphates, mais seulement du phosphate acide ou du pyrophosphate non transformés. La fraction insoluble prend à différentes époques les valeurs suivantes :

Chauffage à 252°.		Chauffage à 281°.	
Durée	Insoluble 0/0	Durée	Insoluble 0/0
1 heure	ε	1 heure	4
20 heures	6	2 heures	9.5
72 —	33.6	23 —	91.5
94 —	50.1	30 —	100
150 —	73.5	142 —	100
221 —	92.5		
300 —	100		

(1) PASCAL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1618.

Chauffage à 320°.

Durée	Insoluble 0/0
1 heure	68
3 heures	78.5
22 —	100
77 —	100

Chauffage à 355°.

Durée	Insoluble 0/0
1 heure	99.6
2 heures	100

On voit avec quelle rapidité la transformation progresse dès qu'on s'écarte de la température de 250°, à laquelle s'amorce la

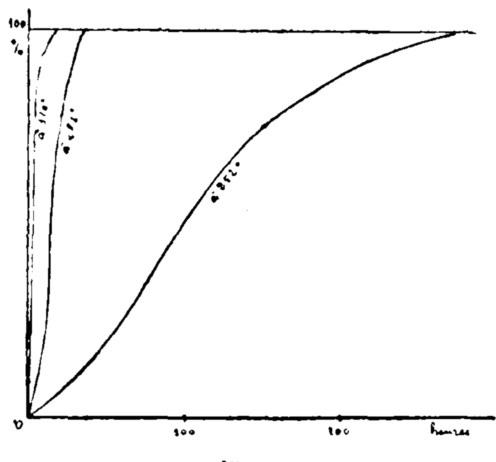


Fig. 1.

décomposition du pyrophosphate acide; la figure 1 représente le phénomène.

Le sel insoluble, purifié par lavage, réagit très difficilement sur les solutions salines; une ébullition prolongée en provoque très lentement l'hydratation et le liquide contient alors des traces de pyrophosphate acide. Contrairement aux autres sels insolubles que nous rencontrerons plus tard, il ne se transforme pas en complexes solubles au contact des solutions de sels ferriques ou uranyliques.

Quand la température s'élève au-dessus de 500° au cours de la préparation, le rendement en sel insoluble baisse rapidement jusqu'à s'annuler; le sel soluble produit est bien encore un métaphosphate, mais c'est cette fois le trimétaphosphate de sodium, caractérisé par l'absence de tout précipité avec les sels métalliques.

Pour déterminer la température à laquelle se fait cette transformation du sel insoluble en trimétaphosphate, nous l'avons chauffé 1 heure à température fixe, puis trempé rapidement en le faisant tomber sur un bain de mercure placé à l'ouverture du four de

chauffage; voici les taux d'insoluble retrouvé dans le sel refroidi :

Température de trempe	Insoluble 0/0
590°	0.5
520	0
510	3
⩽ 505	0.4
501	85.0-40.8-44.3
482	99
478	98.5
460	100

Etant donné que la température peut varier de 5° au cours des essais, on peut considérer comme très voisin de 505° le point de transformation du sel de Maddrell en trimétaphosphate; il y a donc transition pure et simple sans solution solide intermédiaire.

Il a été vite reconnu d'ailleurs que les résultats restaient les mêmes quand on négligeait de tremper; la transformation inverse du trimétaphosphate en sel insoluble était donc au moins très lente. On a finalement vérifié qu'il était impossible pratiquement de l'observer, car le trimétaphosphate de sodium ne donne pas trace d'insoluble après 3 heures de chauffe, soit à 478°, soit à 325°.

L'analogue du sel sodique de Maddrell manque dans la série des sels de potassium et nous allons voir bientôt que la décomposition par la chaleur des phosphates et pyrophosphates de potassium, donne du premier coup les sels insolubles de la seconde catégorie.

Sels insolubles de Kurrol.

1° *Sels de sodium.* — Un chauffage rapide du sel de Maddrell, aboutissant après fusion à ce que l'on convient d'appeler l'hexamétaphosphate de sodium, donne par refroidissement extrêmement lent une masse vitreuse ou cristalline, en grande partie insoluble dans l'eau. Quand la cristallisation ne s'est pas produite, on est averti de la présence du sel insoluble par la finesse des craquelures et l'aspect laiteux de la masse vitreuse qui contrastent avec les larges éclats et la transparence parfaite de l'hexamétaphosphate surfondu.

C'est ce sel insoluble dont nous avons montré récemment l'allure colloïdale (1) en solution dans le pyrophosphate ou l'hexamétaphosphate; c'est à lui seul qu'il faudra conserver le nom de sel de Kurrol, pour le distinguer du sel totalement insoluble de Maddrell et contrairement à ce que nous avions fait au début de nos recherches.

Cette préparation est capricieuse; la viscosité des solutions colloïdales n'est pas constante, le rendement pondéral varie dans de larges limites : il nous est arrivé d'aboutir parfois à un échec complet.

(1) PASCAL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1611.

Nous croyons pouvoir attribuer ces irrégularités à la rétrogradation du sel insoluble par dissolution dans l'hexamétaphosphate où il prend naissance; ce serait seulement quand la transformation débute tardivement, dans une masse surfondue visqueuse, qu'elle peut progresser normalement. Un mélange à poids égaux d'hexamétaphosphate et de sel insoluble évolue en effet rapidement à l'état liquide. En le trempant brutalement après l'avoir maintenu à 690°, on observe les viscosités suivantes sur dissolutions contenant au total $4n/100$ de métaphosphate de sodium :

Durées de chauffe	Viscosités à 20°	Fraction transformée 0/0
0	264.10^{-4}	0
2 minutes	214	27.5
4 —	186	49
15 —	109	98.5
60 —	106	100

Au-dessous du taux de transformation de 27,5 0/0, la matière n'est pas intégralement soluble.

Sans être instantanée comme dans le pyrophosphate, la transformation n'en est pas moins encore très nette, un peu au-dessus du point de fusion de l'hexamétaphosphate. Quand on l'a obtenu, il faut donc laver avec soin le sel insoluble pour en éviter toute transformation aux températures élevées.

Le sel insoluble provenant de la pyrogénation d'un monoalcoylphosphate est identique au précédent, il possède en particulier ses propriétés colloïdales. Sa préparation facile nous a fourni à coup sûr la matière première nécessaire à cette étude.

Le monoéthylphosphate de sodium (bien exempt de diéthylphosphate qui donnerait du pyrophosphate) est chauffé doucement par petites quantités pour éviter une surchauffe locale. Le sel se boursoufle, émet des vapeurs combustibles et laisse une matière poreuse dont on évite la fusion par crainte de rétrogradation vers les formes solubles. On pulvérise, lave abondamment sur filtre à vide pour entraîner de suite les métaphosphates solubles qui pourraient dissoudre la substance. Après séchage dans le vide sec, le produit est homogène, il fond à 809-811° en donnant par refroidissement des cristaux confus, fusibles nettement à 811°, soit 170° au-dessus de l'hexamétaphosphate.

La viscosité des solutions n'est pas constante par suite de l'existence de plusieurs variétés du sel de Kurrol, qui se transforment l'une dans l'autre par variation de la température. On peut, à cause de la lenteur du phénomène, préparer les variétés pures par une trempe rapide après maintien à température fixe, et nous allons indiquer rapidement les résultats obtenus dans cette voie.

Préparé à température aussi basse que possible, c'est-à-dire vers 500-550°, le sel insoluble de Kurrol (toujours en liqueur $2n/100$ en insoluble et $n/10$ en hexamétaphosphate) qu'il dérive de l'éthylphosphate ou de l'hexamétaphosphate, présente une viscosité relativement faible et égale à 213.10^{-4}; cette caractéristique reste telle

tant que la température de trempe n'atteint pas 590-600°; au delà il y a variation brusque et constante, et la viscosité prend la valeur nouvelle : 338.10^{-4}. Vers 725°, nouvelle variation, plus lente à obtenir, parfois difficile à mettre en évidence, qui aboutit à la valeur maxima 674.10^{-4}.

Voici en effet les résultats de quelques chauffes suivies de trempe :

Température de trempe	Viscosités pour une durée de chauffe de :		
	25 minutes	60 minutes	120 minutes
500°..............	213.10^{-4}	213.10^{-4}	213.10^{-4}
550..............	213	213	213
590..............	213	213	213
600..............	330	338	333
650..............	338	338	338
690..............	338	338	338
720..............	338	338	338
730..............	350	458	»
750..............	392	668	671
870..............	422	»	»

Nous pouvons donc admettre deux points de transition situés respectivement vers 595° et 725°.

La fusion du sel de Kurrol provoque peu à peu une transformation profonde, aboutissant à la perte des propriétés colloïdales; l'allure du phénomène croît rapidement avec la température, car, presque instantané à 950°, il progresse avec une vitesse facilement mesurable à 887°, comme le montrent les chiffres suivants :

	Durée de chauffe	Viscosité
Trempe à 887°....	0......................	671.10^{-4}
	9 heures...............	202
	15 —	163
	18 —	132
	limite (calculée)........	106

Tout caractère colloïdal aurait donc disparu en 20 heures environ.

Le sel fondu à haute température peut être trempé sans cesser d'être pratiquement insoluble dans l'eau; il reste soluble dans les pyrophosphates et les hexamétaphosphates, mais sans donner de liquide plus visqueux que l'eau. Chauffé rapidement, il fond un peu plus bas que le sel cristallin initial, soit à 789-794°, après avoir

subi à 722-726° une sorte de frittage sans fusion véritable. La coïncidence de ce phénomène avec le point de transformation en sel colloïdal de viscosité maxima nous a permis de vérifier la réversibilité des modifications précédentes. Par chauffage, le sel stable des hautes températures reprend rapidement les propriétés colloïdales qui caractérisent la forme stable à la température de recuit.

En fonction de la température, les viscosités des solutions prennent donc les valeurs représentées par la figure 2; les traits

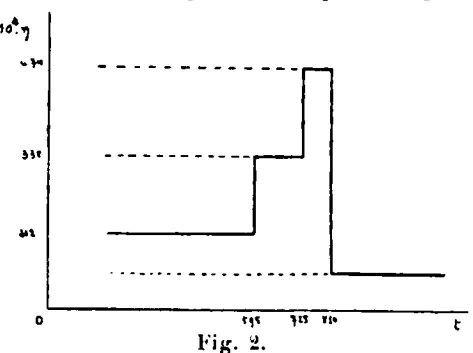


Fig. 2.

pleins correspondent aux états stables, les traits pointillés aux états instables; il y correspond autant de sels insolubles de Kurrol.

2° *Sels de potassium.* — Nous avons déjà vu que le chauffage des phosphates monopotassiques donne directement un sel insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solutions de pyrophosphates et d'hexamétaphosphates; au lieu du sel de Maddrell attendu, on a dans ce cas le sel de Kurrol, et le fait est confirmé par l'impossibilité d'obtenir le triméta ou l'hexamétaphosphate de potassium par un échauffement ultérieur.

Les phénomènes de transformation l'un dans l'autre des sels de Kurrol sont ici parfaitement nets, surtout si l'on ajoute une trace du sel de plomb pour accentuer la réversibilité, et c'est même l'étude complète préalable de cette série qui nous a guidé dans ce travail difficile à coordonner au début par suite de la lenteur des transformations dans la série des sels de sodium.

Le phosphate monopotassique perd facilement son eau de constitution; il entre alors en fusion dès 210° et sa déshydratation subit un ralentissement, à moins qu'une agitation constante ne renouvelle la surface libre. La décomposition peut même être conduite à basse température, et, dès 170°, le métaphosphate insoluble de potassium apparaît.

L'étude des transformations de ce dernier sel a fixé le mode opératoire le plus sûr pour l'obtenir; il suffit de maintenir le phosphate monopotassique à 270-300° et de l'agiter sans cesse jusqu'à apparence de siccité. La fin de l'opération est assez pénible à cause de la consistance de la matière, dont il faut briser les grumeaux pour pousser la déshydratation jusqu'à leur centre; on doit à ce moment éviter toute surchauffe.

Le produit obtenu possède toutes les propriétés du sel corres-

pondant de sodium : solutions visqueuses dans les pyrophosphates et les hexamétaphosphates, coagulées par les sels ou les acides.... La viscosité de la forme stable des basses températures (toujours à 20° en solution $2n/100$ dans l'hexamétaphosphate $n/10$) est égale à 241.10^{-4}. Purifié par lavage, il fond à 838° et cristallise par refroidissement en petites lamelles brillantes.

Ce premier sel se transforme en un autre plus visqueux quand, sans fusion, on le trempe après l'avoir chauffé au-dessus de 420°. Le phénomène se produit lentement aux basses températures, mais il s'accélère rapidement aux températures élevées, et la viscosité tend vers une valeur limite voisine de 466.10^{-4}. Par suite de retard dans la transformation inverse c'est généralement cette variété qu'on obtient quand on fait cristalliser le sel fondu ou qu'on chauffe la variété précédente sans précautions spéciales.

Voici quelques chiffres, traduits par la figure 3, qui donneront une idée de la vitesse de transformation :

Trempe à 420°.

Durée de chauffe	Viscosité
0	241.10^{-4}
6 heures	252

Trempe à 436°.

Durée de chauffe	Viscosité
0	241.10^{-4}
25 minutes	243
50 —	245
3 heures	261

Trempe à 464°.

Durée de chauffe	Viscosité
0	241.10^{-4}
15 minutes	318
30 —	361
45 —	395
60 —	400

Trempe à 520°.

Durée de chauffe	Viscosité
20 minutes	403.10^{-4}
40 —	415
60 —	428

Trempe à 700°.

Durée de chauffe	Viscosité
15 minutes	445.10^{-4}
30 —	458
7 heures	465

Trempe à 810°.

Durée de chauffe	Viscosité
5 minutes	466.10^{-4}
30 —	466

On peut rendre cependant la réaction réversible au-dessous de 420°, par addition de 1 0/0 du sel de plomb qui joue le rôle de dissolvant des deux formes; le sel de viscosité 466.10⁻⁴ rétrograde alors vers le premier.

Ainsi, après 5 heures de chauffe à 360°, la viscosité tombe à 260.10⁻⁴, et après 8 heures de chauffe à 281°, elle atteint 261.10⁻⁴, au lieu de la limite attendue, 212.10⁻⁴.

Il est important de noter que la limite constante atteinte au-dessus de 505° dans les expériences précédentes ne correspond cependant pas à un état d'équilibre stable, car il est facile d'obtenir un métaphosphate encore plus visqueux, présentant en solution saline analogue aux précédentes une viscosité égale à 734.10⁻⁴.

Cette dernière forme a été découverte en répétant sur le sel de potassium fondu les essais de trempe après fusion, déjà décrits pour le sel de sodium.

Trempé après fusion et maintien à température élevée, le sel insoluble de potassium prend l'aspect vitreux; il reste presque insoluble dans l'eau pure (0gr,44 au litre à 18°) soluble dans le pyrophosphate et l'hexamétaphosphate, mais sans augmenter sensiblement la viscosité du dissolvant; il n'a plus les propriétés colloïdales du sel initial.

Le recuit lui fait retrouver ce caractère colloïdal, mais assez lentement, de sorte que sa fusion, effectuée sans précautions, a lieu toujours prématurément à cause de la coexistence de plusieurs formes; elle s'observe aux environs de 820°, au lieu de 838°. Par réchauffement lent de la matière trempée, on retrouve le point de fusion normal.

La viscosité limite atteinte au cours du recuit est celle de la variété stable à la température correspondante, au moins en présence d'une trace (1 0/0 environ) de métaphosphate de plomb, qui facilite les équilibres; les phénomènes sont alors nettement réversibles. Voici, par exemple, quelques chiffres relatifs à une expérience qui a porté sur un même échantillon soumis à des chauffes successives :

	Durée de recuit	Viscosité des solutions
	0	108.10⁻⁴
	1 heure à 430°	175
	2 heures à 430°	232
	3 heures à 430°	285
puis	1 heure à 700°	566
	2 heures à 700°	698
	3 heures à 700°	725
	4 heures à 700°	730
	7 heures à 700°	734 (valeur limite)

Sur le produit final, on a observé la transformation inverse :

Durée de recuit	Viscosité des solutions
0	734.10⁻⁴
2 heures à 430°	633
4 h. 30 m. à 430°	490
8 heures à 430°	478
Limite théorique	466

La transformation analogue s'observe difficilement dans ce sens pour le sel de sodium.

Le retour à la viscosité maxima au départ du sel vitreux non visqueux, paraît s'effectuer encore avec une vitesse notable, quand elle a été amorcée, même en dehors de la zone d'équilibre.

Ainsi, en chauffant au-dessus de 505° un sel fondu et trempé, on y provoque la formation de germes stables aux hautes températures. Or, la transformation continue par croissance de ces germes quand on abaisse la température de recuit à 430°; on a observé, en effet, les viscosités suivantes des solutions :

Durée de recuit	Viscosité des solutions
0	108.10^{-4}
2 heures à 430°	232
puis 1 heure à 700°	520
puis 1 heure à 430°	608

Cette vitesse de formation, beaucoup plus grande que celle des autres variétés, explique pourquoi on atteint souvent la viscosité maxima quand on réchauffe de façon quelconque le sel insoluble qui a été fondu et trempé.

Il existe donc quatre variétés de sels insolubles de potassium préparés à haute température. Trois sont colloïdaux en solution saline, bien que cristallins à l'état solide; le quatrième est amorphe, mais non colloïdal en solution dans le pyrophosphate ou l'exa-métaphosphate. Les points de transition séparant les trois premiers sels sont 420° et 505°; le dernier métaphosphate paraît exister dès le point de fusion à 838°. On notera qu'Amadori avait indiqué l'existence d'un point d'arrêt vers 450° dans les courbes de refroidissement des mélanges binaires (PO^3K-KCl); cette température est assez voisine d'un des points de transition signalés plus haut.

En résumé, *les métaphosphates alcalins insolubles se classent en deux catégories bien distinctes :*

1° Les sels préparés à basse température, ou sels de Maddrell, qui passent aux trimétaphosphates par élévation de température; ils sont insolubles dans l'eau et les solutions salines;

2° Les sels préparés à température relativement plus élevée, ou sels de Kurrol, dérivant des métaphosphates solubles ou des mono-alcoylphosphates. Ils donnent des solutions colloïdales, avec les pyrophosphates ou les hexamétaphosphates et des complexes solubles avec les sels ferriques et uranyliques.

On peut, dans cette catégorie, mettre en évidence trois variétés cristallines de complexité colloïdale croissante, réductibles l'une à l'autre, et une variété amorphe non colloïdale résultant de la fusion des précédentes.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 123. — Recherches sur les métaphosphates (3e note); par M. Paul PASCAL.

(11.5.1924.)

Dans deux mémoires récents nous avons caractérisé certains types isolés de polymétaphosphates et les relations qui pouvaient exister entre eux. Nous nous proposons aujourd'hui d'établir la filiation complète de ceux de ces sels dont l'existence a été solidement assise sur la concordance des données chimiques et physico-chimiques. Du même coup, nous montrerons qu'il ne reste plus de place pour un grand nombre de sels auxquels on a attribué un degré de condensation parfois très élevé et dont l'existence a toujours paru douteuse quand elle n'a pas été violemment attaquée.

Trimétaphosphates et tétramétaphosphates.

1° *Sels de sodium.* — Le mode de préparation le plus simple du trimétaphosphate de sodium est celui de Knorre. On chauffe 3 parties de phosphate disodique hydraté avec une partie de nitrate d'ammonium, en évitant toute surchauffe, de façon que la température finale atteigne 300°: mais il suffit de maintenir une heure cette température pour obtenir un mélange salin ne précipitant pas les sels de plomb. Le trimétaphosphate est précipité plusieurs fois par l'alcool de sa solution aqueuse; il est alors pur et anhydre et on peut le sécher dans l'étuve à 90°.

En dehors de la solubilité de tous ses sels, l'acide trimétaphosphorique se distingue encore de l'acide hexamétaphosphorique par la non-hygroscopicité de ses sels alcalins et le caractère imparfait des complexes qu'il donne avec les sels ferriques et uranyliques. Mais il dissout encore, quoique plus lentement et moins facilement, les métaphosphates insolubles de Kurrol. Les solutions sont colloïdales et d'une viscosité très voisine de celle des solutions à base d'hexamétaphosphate.

Voici en effet les viscosités observées à 20° sur des solutions du sel insoluble constamment $n/10$ en hexa ou trimétaphosphate :

Titre en sel de Kurrol	Dans l'hexaméta	Dans le triméta
0	105.10^{-4}	104.10^{-4}
$n/100$	170	164
$2n/100$	257	242
$3n/100$	373	348
$5n/100$	747	

on ne peut pas atteindre la concentration $5n/100$ dans le trimétaphosphate.

Par chauffage, le trimétaphosphate de sodium subit une évolution très nette révélée par l'insolubilité des sels de plomb, de baryum, de plomb... dérivés du produit de la transformation. Nous avons cru d'abord à la formation d'hexamétaphosphate (*C. R.*, t. **177**, p. 1298; 1923), mais, ainsi que nous allons le démontrer, c'est le tétramétaphosphate qui se forme le premier.

Tant qu'on n'atteint pas la fusion en effet, les sels gardent leur structure cristalline et leur non-hygroscopicité; les précipités avec

les sels métalliques n'ont pas l'aspect huileux des hexamétaphosphates, la conductibilité et l'abaissement cryoscopique des solutions restent encore très prononcés. C'est seulement quand on fond le sel pour le refroidir rapidement que la transformation en hexamétaphosphate est effective.

Voyons d'abord où se place le point de transition.

En chauffant deux heures à différentes températures, puis trempant rapidement du trimétaphosphate ou de l'hexamétaphosphate, nous avions obtenu un sel dont $0^{gr},2$, traités par le nitrate de plomb à 1 0/0, donnait parfois un précipité. Celui-ci, lavé et séché, avait le poids suivant :

Sel initial	Température de chauffe	Poids du précipité	Remarques
Triméta........	650° (fusion)	0,360	Théorie 0,3578
Hexaméta......		0,359	Précipités visqueux
Trimétra.......	628°	0,360	Précipités plus fermes
Hexaméta......		0,361	
Triméta........	607° ± 2	0,215	Précipités grenus
Hexaméta......		0,093	
Triméta........	595°	0	
Hexaméta......		0	
Triméta	565°	0	
Hexaméta......		0	

Les poids du sel de plomb inférieurs au chiffre théorique sont des valeurs par défaut, car les solutions de trimétaphosphates dissolvent un peu les tétramétaphosphates et les hexamétaphosphates insolubles dans l'eau.

La transformation incomplète des sels initiaux observée à 607 ± 2° fixe précisément à cette température le point de transition entre le trimétaphosphate et son produit de transformation ; le phénomène est parfaitement réversible.

Il est important, pour ce qui va suivre, de noter la rapidité avec laquelle se fait le retour au trimétaphosphate.

En partant d'un hexamétaphosphate, on a constaté que pour le transformer intégralement en trimétaphosphate, ne précipitant plus le nitrate de plomb, il fallait :

Moins d'une minute à...............	605°
4 à 5 minutes à....................	586
15 à 16 — à....................	541
40 à 45 — à....................	507

La modification se fait donc presque instantanément au point de transition de sorte qu'une trempe, même très brutale, risque de ne

pas ramener jusque dans la zône des transformations lentes la totalité de la forme stable aux températures supérieures à 607°.

Le passage réversible observé entre le trimétaphosphate et l'hexamétaphosphate se fait, avons-nous dit, par l'intermédiaire du tétramétaphosphate.

On en tire la preuve des expériences suivantes :

1° Le tétramétaphosphate lui-même, chauffé au-dessous de 607°, se transforme intégralement en trimétaphosphate avec une vitesse comparable à celle qui a été constatée sur l'hexamétaphosphate;

2° Fondu et refroidi rapidement, le tétramétaphosphate se retrouve à l'état d'hexamétaphosphate et nous verrons bientôt que cette transformation est réversible ;

3° On peut essayer d'obtenir un sel contenant du tétramétaphosphate en trempant très brutalement du trimétaphosphate réchauffé au préalable sans fusion au-dessus de 607°.

En trempant à 630-635°, nous ne sommes jamais arrivé au tétramétaphosphate pur à cause de la rapidité de transformation en trimétaphosphate, et la petitesse du domaine du premier sel (607-640°) s'oppose à un meilleur résultat. Mais l'étude des conductibilités a confirmé l'exactitude des conclusions précédentes,

A 25°, les différences λ_{1024}-λ_{32} se sont classées suivant l'échantillon étudié, entre les deux valeurs extrêmes :

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 124,4 - 89,2 = 35,2$$
$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 124,0 - 90,3 = 33,7$$

qui s'intercalent exactement entre les valeurs qu'on avait trouvées sur les tétra- et les trimétaphosphates purs, soit respectivement :

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 40,6$$
$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 30,2$$

35 à 50 0/0 du sel seulement étaient donc restés à l'état de tétramétaphosphate.

La cryoscopie donne les même indications. Aux concentrations *p* 0/0 d'eau, l'abaissement du point de congélation $\Delta\theta$ conduit aux poids moléculaires apparents suivants M :

	p	$\Delta\theta$	$\Delta\theta/p$	M	Moyenne
Trimétaphosphate	0,333	0,064	0,192	97	95
	0,666	0,134	0,201	92	
Tétramétaphosphate de trempe.	0,333	0,070	0,210	88	91
	0,666	0,130	0,198	94	
Tétramétaphosphate cristallisé..	0,333	0,070	0,210	88	88
Hexamétaphosphate	0,333	0,024	0,072	257	255
	0,666	0,049	0,073	255	

D'ailleurs le refroidissement lent de l'hexamétaphosphate de sodium, suivi d'une trempe rapide, quand il n'aboutit pas au sel insoluble de Kurrol à structure rayonnée, donne souvent des cristaux lamelleux, solubles dans l'eau, qui paraissent identiques au tétramétaphosphate, car ils présentent mêmes réactions et même abaissement cryoscopiqne. Glatzel était arrivé à des résultats de même ordre en opérant sur les sels de plomb.

En tout cas, la filiation triméta-tétraméta-hexamétaphosphate apparaît nettement dans le cas des sels de sodium; nous y reviendrons plus loin.

2° *Sels de potassium.* — Dans ce cas, la chauffe du trimétaphosphate fait apparaître le tétramétaphosphate, puis le sel insoluble de Kurrol; le premier évolue normalement vers l'hexamétaphosphate qui par fusion prolongée peut solubiliser le sel de Kurrol, ainsi que nous l'avons vu; on aboutit alors finalement à l'hexamétaphosphate comme avec les sels de sodium. Avant la fusion, la partie insoluble subit les transformations que nous avons antérieurement détaillées ici-même). Lorsqu'on chauffe brusquement le trimétaphosphate à des températures de plus en plus élevées, la proportion de sel soluble diminue jusqu'à s'annuler; la vitesse de formation du sel de Kurrol croît donc avec la température beaucoup plus vite que celle du tétramétaphosphate.

Cette évolution birfuquée des sels de potassium a été suivie par des mesures de viscosité sur des solutions $n/10$ en hexamétaphosphate et $2n/100$ en trimétaphosphate évolué; nous donnons ci-dessous nos résultats d'expérience en complétant les tableaux par les viscosités limites qu'on aurait obtenues, aux températures correspondantes, si tout le sel initial avait été transformé dans le sel de Kurrol stable dans ces conditions. Il semble que l'apparition du sel insoluble ait coïncidé chaque fois avec la formation de nouveaux métaphosphates solubles; la formation du tétramétaphosphate doit cependant la précéder de peu.

Chauffage et trempe à 281°.

Durée	Viscosité
0	110.10^{-4}
8 heures	110
25 —	110

Chauffage et trempe à 315°.

Durée	Viscosité
6 heures	109.10^{-4}
24 —	110

Chauffage et trempe à 325°.

Durée	Viscosité
1 heure	109.10^{-4}
3 heures	140
24 —	161
Limite	241

Chauffage et trempe à 375°.

Durée	Viscosité
1 heure	167.10^{-4}
3 heures	198
5 —	198
Limite	241

Chauffage et trempe à 435°.

Durée	Viscosité
1 heure	221.10^{-4}
3 heures	289
5 —	328
8 —	378
Limite	461

Chauffage et trempe à $\geqslant$ 505°.

Durée	Viscosité
1h30min	403.10^{-4}
2 30	470
3 30	470
Limite	466

Chauffage et trempe à 510°.

Durée	Viscosité
3 heures..............	730.10^{-4}
Limite	734

Nous retrouvons donc bien les 3 sels de Kurrol dérivés du potassium, caractérisés par leurs points de transition à 420 et 505°. A ces chiffres il faut ajouter un autre point de transition aussi net situé à 320° entre les domaines d'existence du trimétaphosphate de potassium et des sels de plus forte condensation.

On peut se demander si le passage des trimétaphosphates ou des tétramétaphosphates aux sels de Kurrol ne s'observe pas aussi dans le cas des sels de sodium. Nous avons vu en effet que l'insolubilisation de l'hexamétaphosphate par lente cristallisation n'a lieu que dans des liquides fortement surfondus au voisinage de la zone d'existence des trimétaphosphates, tandis qu'aux températures élevées on reste dans le domaine des hexamétaphosphates qui n'évoluent pas vers les formes insolubles comme vient de le prouver l'étude des sels de potassium.

Hexamétaphosphates.

A l'exception peut-être de Tammann, presque tous les auteurs ont donné sans hésiter le nom d'hexamétaphosphate de sodium au sel résultant de la trempe à l'état liquide des phosphates monosodiques ou du pyrophosphate acide de sodium portés au rouge. Le sel de potassium ne se forme pas dans ces conditions en proportion notable, comme nous l'avons fait prévoir plus haut, et on doit essayer d'y atteindre par l'intermédiaire du sel de plomb qu'on traite par le sulfate de potassium.

1° *Sel de sodium.* — L'hexamétaphosphate de sodium préparé comme il vient d'être dit se présente sous forme d'une matière vitreuse et hygroscopique ; il est caractérisé par l'insolubilité de la plupart de ses sels, mais aussi par la possibilité d'en faire dériver des complexes ferriques et uranyliques $Fe(PO^3)^6M^3$, $(UO^2)(PO^3)^6M^4$, solubles, analogues aux ferripyrophosphates et aux uranylpyrophosphates ; nous avons déjà signalé tous ces sels et nous proposons d'y revenir bientôt.

Obtenu sans précautions spéciales, l'hexamétaphosphate n'est pas rigoureusement pur; la preuve se trouve dans l'écart existant entre les poids de sel de plomb qu'on peut précipiter de ses solutions, quelle que soit la concentration adoptée. C'est ainsi qu'au lieu de 0gr,3578 que devrait donner 0gr,2 de sel de sodium pur, nous avons parfois recueilli jusqu'à 0gr,3420 seulement.

Le déficit s'explique par de faibles quantités de pyrophosphate acide et de trimétaphosphate provenant d'une décomposition incomplète du sel initial et d'une trempe imparfaite. En particulier, quand on réussit à faire cristalliser le métaphosphate fondu, on voit bientôt une multitude de bulles se dégager entre les îlots cristallins ; le point de fusion de la partie restée liquide s'abaisse légèrement par concentration des impuretés et l'on peut même souvent

condenser une légère huée sur un tube refroidi intérieurement. De l'eau est donc dégagée, qu'il est naturel d'imputer au pyrophosphate acide protégé de la décomposition par sa dilution.

On obtient du premier coup un sel pur, possédant le point de fusion maximum de 640°, en partant du trimétaphosphate facile à purifier lui-même.

La trempe rapide du liquide donne alors un hexamétaphosphate de propriétés constantes, le poids fournissant le poids théorique de précipité avec le nitrate de plomb (0gr,360 au lieu de 0gr,357, pour 0gr,200 de sel alcalin).

Dans cette préparation, le trimétaphosphate de sodium paraît donner simultanément du sel de Kurrol et du tétramétaphosphate, avant l'établissement de l'équilibre final.

Quand on projette en effet par petits grains le trimétaphosphate de sodium sur une capsule de platine chauffé au rouge vif et qu'on refroidit aussitôt à l'eau les globules salins fondus, la substance présente nettement les propriétés des sels de Kurrol.

En solution $2n/100$ dans l'hexamétaphosphate $n/10$, la viscosité à 20° atteint en effet parfois $159,10^{-4}$, alors que le premier sel de Kurrol pur donnerait $213,10^{-4}$ et l'hexamétaphosphate $109,10^{-4}$.

Quand on laisse au contraire les globules quelques minutes à l'état liquide, ils rétrogradent vers l'hexamétaphosphate et la viscosité prend une valeur normale voisine de $113,10^{-4}$.

D'ailleurs la cryoscopie permet encore mieux l'étude du changement de condensation. Le produit transitoire de la transformation donnant des solutions visqueuses fournit les résultats suivants pour lesquels nous conservons les notations définies plus haut :

p	$\Delta\theta$	$\Delta\theta/p$	M
0,333	0,015	0,045	411

tandis que l'hexamétaphosphate normal, obtenu après fusion prolongée, possède un poids moléculaire apparent beaucoup plus faible.

	p	$\Delta\theta$	$\Delta\theta/p$	M	Moyenne
A partir du « sel de phosphore », fusion de 15 minutes.	0,333	0,026	0,078	238	242
	0,666	0,050	0,075	246	
A partir du triméta, fusion de 15 minutes.	0,333	0,024	0,072	257	255
	0,666	0,049	0,073	253	
A partir du triméta, fusion de 5 minutes.	0,333	0,023	0,069	268	260
	0,666	0,049	0,073	253	

Incidemment, nous avons pu montrer que la formation de l'hexamétaphosphate ne précède pas la fusion du tétramétaphosphate, car en partant du trimétaphosphate pur et chauffant juste à fusion

partielle (640° pour le tétra résultant) la partie restée solide avait un poids moléculaire apparent de 91 presque identique à celle du tétramétaphosphate cristallisé obtenu par refroidissement lent de la partie liquide.

On a trouvé en effet :

	p	$\Delta\vartheta$	$\Delta\vartheta\ m$	M	Moyenne
Tétra chauffé à 640°.....	0,333 0,666	0,070 0,131	0,210 0,197	88 94	91
Tétra cristallisé	0,333	0,070	0,210	88	88

Il semble donc bien établi que les sels de sodium et de potassium évoluent de façon analogue; les variétés insolubles colloïdales se forment en même temps que les variétés solubles, mais ces dernières dominent dans le cas du sodium et font rapidement rétrograder les formes insolubles dès que la température s'élève et que la matière fond.

Il y aurait même probablement, après rétrogradation initiale, un équilibre à chaque température entre les formes solubles et insolubles dans le liquide, car en trempant de l'hexamétaphosphate de sodium après des durées de chauffe variables, nous avons observé les viscosités suivantes (toujours dans les solutions $2n/100$ en hexa transformé et $n/10$ en hexa pur servant de dissolvant) :

Température de trempe	Viscosité après une chauffe de			
	0 heure	1 heure	6 heures	10 heures
648°...........	108.10^{-4}	»	112.10^{-4}	119.10^{-4}
835	108.10^{-4}	$128,10^{-4}$	120.10^{-4}	117.10^{-4}
950	108.10^{-4}	118.10^{-4}	117.10^{-4}	117.10^{-4}

la proportion d'insoluble restant est donc toujours très faible.

2° *Sel de potassium.* — L'hexamétaphosphate de potassium a été préparé à partir du sel de sodium. On traite celui-ci par le nitrate de plomb et le précipité est décomposé par la quantité théorique de sulfate de potassium. L'alcool sépare de la solution une masse visqueuse qui, séchée dans le vide, reste hygroscopique comme le sel de sodium, avant ou après fusion ; les solutions ne sont pas beaucoup plus visqueuses que l'eau (à 20°, $\eta = 112,10^{-4}$).

Une trace du sel de plomb accélère notablement les phénomènes que nous allons décrire et nous en avons toujours laissé intentionnellement 1 0/0 environ.

Quand on chauffe alors le sel au-dessous de 660°, on constate sa transformation progressive en sel insoluble de Kurrol. L'évolution paraît même complète à 575°, mais au delà elle décroît très brusquement pour devenir nulle à 660°. Voici en effet les observations que nous avons faites :

Trempe à 375-380°.

Durée de chauffe	Viscosité
0	112.10^{-4}
3 heures	124
5 —	125

Trempe à 440°.

Durée de chauffe	Viscosité
$1^{h},30^{min}$	144.10^{-4}
3 heures	152
6 —	152

Trempe à 505°.

Durée de chauffe	Viscosité
1 heure	208.10^{-4}
$2^{h},30^{min}$	206

Trempe à 575°.

Durée de chauffe	Viscosité
15 minutes	195.10^{-4}
$2^{h},40^{min}$	238
$5^{h},20^{min}$	238
Limite théorique	241

Trempe à 645°.

Durée de chauffe	Viscosité
15 minutes	191.10^{-4}
1 heure	214
3 heures	214

Trempe à 660°.

Durée de chauffe	Viscosité
5 minutes	112.10^{-4}
1 heure	112

La figure 1 représente les viscosités limites en fonction de la température.

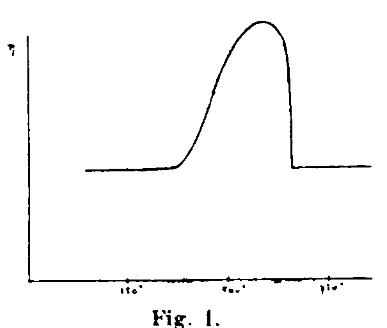


Fig. 1.

La température de 660° est d'ailleurs caractérisée par une fusion brusque et momentanée du sel qui reprend aussitôt l'état solide pour ne fondre définitivement qu'à 960°. Il paraît être revenu à l'état initial, car il a repris toutes ses réactions et son hygroscopicité première.

Ce n'est d'ailleurs pas la seule singularité présentée par l'hexamétaphosphate de potassium. La cryoscopie des solutions du sel initial et du sel fondu donne bien à peu près les mêmes abaisse-

ments de la température de congélation, mais ceux-ci sont beaucoup plus élevés que dans le cas des sels de sodium. On a en effet :

	p	$\Delta\theta$	$\Delta\theta/p$	M	Moyenne
Sel initial	0,333	0,076	0,228	82	82
	0,666	0,154	0,231	80,5	
Sel tondu	0,333	0,062	0,186	100	92
	0,666	0,144	0,219	85	

C'est là un poids moléculaire apparent tel qu'on pourrait l'attendre d'un sel alcalin normal de formule $(PO^3)^6K^6$, mais il est trois fois moins grand que celui du sel de sodium correspondant. On peut se demander si le passage par le sel de plomb ne change pas la condensation de la molécule ou si le sel de sodium ne possède pas une structure spéciale. De toute façon, de nouvelles recherches s'imposent sur ce point.

Filiation des polymétaphosphates.

Laissant hors de cause le monométaphosphate dont la molécule paraît parcourir sans changement toute l'échelle des températures, nous nous trouvons en présence d'un ensemble de faits très cohérents dans leur complexité et qui vont nous permettre d'établir la filiation régulière des polymétaphosphates; par contre-coup nous serons en droit d'émettre les doutes les plus formels sur la possibilité de certains degrés de condensation de l'acide métaphosphorique.

Résumons d'abord les faits acquis depuis le début de notre étude.

1° Nous avons caractérisé une première famille de sels alcalins insolubles dans l'eau, préparés à basse température ; ce sont les sels de Maddreil. Ils ne résultent pas de l'évolution d'un autre métaphosphate, mais se transforment au contraire, à température fixe, et de façon irréversible, en trimétaphosphates ;

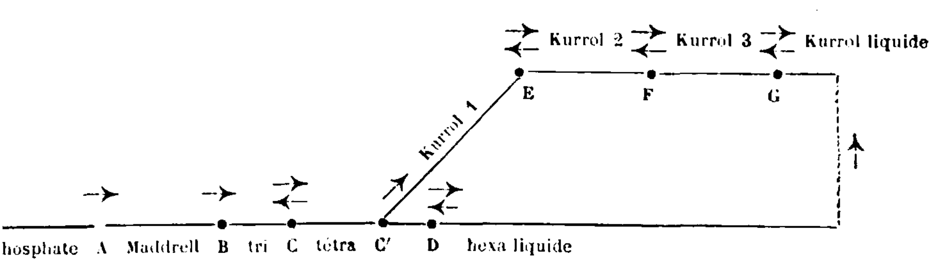
2° Les trimétaphosphates se transposent réversiblement en tétramétaphosphates, et ceux-ci, à leur tour, fondent à l'état d'hexamétaphosphates ; les deux transformations sont réversibles ;

3° En même temps que les trimétaphosphates se transposent en autres variétés solubles, ils fournissent, fort probablement par l'intermédiaire des tétramétaphosphates, une nouvelle famille de sels insolubles dans l'eau, donnant des liquides colloïdaux avec certaines solutions salines. C'est la catégorie des sels de Kurrol, auxquels on arrive également par l'intermédiaire des hexamétaphosphates surfondus. Cette dernière transformation est souvent difficile à observer, car l'équilibre entre les formes solubles et les sels de Kurrol paraît se faire dans le domaine d'existence des tétramétaphosphates, et quand la température correspondante est très élevée, la variété insoluble rétrograde rapidement par dissolution solide

ou liquide dans la variété soluble. C'est ce qui se passe avec les sels de sodium où la région correspondante est placée au-dessus de 600°, tandis qu'elle se trouve au-dessus de 320° seulement dans la série du potassium;

4° Les hexamétaphosphates et les sels de Kurrol, qui sont les formes stables à chaud, fondent réversiblement à des températures très différentes; on peut donc avoir deux métaphosphates liquides isomériques, probablement tous deux en équilibre stable. L'évolution de la variété soluble vers la variété insoluble s'observe seulement à l'état de surfusion.

On peut représenter tous ces résultats à l'aide du diagramme suivant, où les flèches doubles indiquent les transformations réversibles. Les points de transition sont groupés de gauche à droite dans l'ordre des températures croissantes et correspondent aux valeurs suivantes :



	A	B	C	C′	D	E	F	G
Sel de sodium	250°	505°	607°	»	640°	595°	725°	810°
Sel de potassium	»	< 170	»	320°	960	420	505	838

Dans leur évolution complexe, les sels de potassium décrivent de préférence l'arc supérieur du diagramme, tandis que les sels de sodium cheminent sur l'arc inférieur, au moins quand l'équilibre est atteint. Mais l'indépendance des deux routes n'est pas absolue puisque nous avons pu saisir la coexistence des sels de Kurrol et des hexamétaphosphates aux températures moyennes, coexistence imposée d'ailleurs par la possibilité de passer de l'hexamétaphosphate surfondu au sel de Kurrol cristallisé.

Nous avons préféré dissocier sur le graphique les points C et C′ bien que nous n'ayons pu le faire quantitativement sur chaque sel alcalin pris en particulier. De cette façon nous utilisons les résultats de Glatzel, qui, à la lumière des faits nouveaux, montrent que le métaphosphate de plomb passe réversiblement du tétramétaphosphate au sel de Kurrol, à la température de 395-400°.

On remarquera qu'il ne reste plus de place dans toute l'échelle des températures pour un autre degré de condensation des polymétaphosphates. Nous sommes donc fondés à mettre en doute

jusqu'à nouvel ordre l'existence des nombreux sels que l'on a cru exister depuis Graham.

Déjà les dimétaphosphates de Fleitmann n'ont pas résisté aux mesures physicochimiques; les penta- et les décamétaphosphates de Tammann sont détruits par dissolution et d'ailleurs l'analyse de leurs sels doubles plaide plutôt en faveur de produits d'adsorption que de sels définis; enfin, comme tous les polymétaphosphates dont la molécule a paru très condensée, leurs solutions sont extrêmement visqueuses et contiennent des sels de Kurrol solubilisés par une variété soluble dans l'eau. Ainsi donc, si compliquée qu'elle reste encore, la question des métaphosphates nous paraît éclairée par les faits qui viennent d'être relevés, et elle perd ainsi un peu de son caractère irritant.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 124. — Recherches sur la formation des acétylures métalliques, par J. F. DURAND (2e communication) (1).

(23.6.1924.)

II. — *Action de l'acétylène sur les métaux.*

Ce mode de formation des acétylures correspond à l'action d'un acide sur un métal (*Méthode n° 1*). Il a été utilisé depuis longtemps pour la préparation d'acétylures alcalins :

C^2HNa (2); C^2Na^2 (3); C^2HK (4); C^2K^2 (5); C^2Li^2 (6).

En outre, divers auteurs ont signalé la formation, par l'action de l'acétylène ou d'autres hydrocarbures sur le *magnésium*, d'un carbure de magnésium mélangé de charbon, donnant de l'acétylène au contact de l'eau, et auquel ils attribuent, pour cette raison, la formule C^2Mg. Les travaux les plus récents sur ce sujet sont dus à Novak (7), et l'on y trouvera une bibliographie très soignée des recherches antérieures.

Ce savant a montré que l'acétylène, ainsi que plusieurs autres hydrocarbures, réagit sur le magnésium en donnant, outre du charbon, un mélange, en proportions variables avec les conditions de l'expérience, de *deux* carbures, C^2Mg et C^3Mg^2, dont le premier produit de l'acétylène, le second de l'allylène (propine), sous l'action de l'eau.

Enfin, C^2Mg a été obtenu, pour la première fois à l'état de pureté,

(1) Voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 161.

(2) Berthelot, *Ann. Ch.* (4), 1866, t. **9**, p. 402; Moissan, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 302.

(3) Berthelot, *loc. cit.*; de Forcrand, *Bull. Soc. chim.* (3), 1895, t. **13**, p. 996; *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1215.

(4) Berthelot, *Ann. Ch.* (4), 1866, t. **9**, p. 385; Moissan, *loc. cit.*

(5) Moissan, *C. R.*, 1898, t. **127**, p. 917.

(6) Moissan, *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 362.

(7) Novak, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4209; *Z. phys. Ch.*, 1910, t. **73**, p. 513.

par l'action de l'acétylène sur le magnésium, dans l'ammoniaque liquide (1).

Je n'ai pas connaissance qu'on ait signalé la formation d'acétylures par l'action de l'acétylène sur d'autres métaux que ceux qui viennent d'être mentionnés.

Les recherches que je vais décrire ont eu pour but principal d'obtenir, par l'action de l'acétylène sur des métaux, des acétylures nouveaux.

J'avais pensé tout d'abord à faire agir, à chaud, l'acétylène sur des métaux (Al, Pb, etc.) dissous dans le mercure; ou des métaux réduits (Fe, Pb, etc.) sur la solution saturée d'acétylène dans l'acétone. Ces essais n'ayant pas donné, jusqu'ici, de résultats concluants, j'ai dû me contenter de faire passer l'acétylène gazeux sur des métaux à l'état solide.

Le mode opératoire était le suivant : une traînée de quelques grammes du métal en poudre était disposée dans un tube en « pyrex » ou en verre d'Iéna, placé sur une grille et traversé par un courant d'acétylène pur et sec. La température, mesurée par un thermomètre placé dans le tube même, était élevée graduellement, jusqu'à changement d'aspect du métal, au besoin au-dessus de 450°, température vers laquelle, comme on sait (2), l'acétylène donne naissance à des polymères. La température favorable était maintenue 30 minutes environ.

Les produits obtenus étaient traitées, après refroidissement dans le courant d'acétylène, par l'éther anhydre bouillant, pour en éliminer l'acétylène éventuellement adsorbé; et soumis ensuite à l'action de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique, afin de constater, par un dégagement d'acétylène, la présence d'un acétylure.

Glucinium. — Le métal employé était pur, en poudre cristalline. Vers 450°, le métal a pris un aspect noirâtre, dû à un dépôt de charbon filamenteux, en même temps que se dégageaient les produits de polymérisation de l'acétylène. La matière restante, après traitement à l'éther bouillant, a donné avec l'eau, mieux avec l'acide chlorhydrique, un abondant dégagement d'acétylène, mettant en évidence la formation d'un acétylure de glucinium.

L'acétylène a été caractérisé par la formation d'un précipité rouge, explosif, avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Il a été reconnu exempt d'allylène par la méthode de Berthelot (3), en utilisant le mode opératoire recommandé par Novak (4).

Zinc. — Le zinc pur en poudre s'est comporté exactement de même : il s'est formé, à l'état impur, de l'acétylure de zinc; j'avais déjà obtenu ce corps, par une autre voie, presque à l'état de pureté (5).

(1) F. G. Cottrell, *Journ. phys. Chem.*, 1914, t. **18**, p. 85.
(2) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (4), 1866, t. **9**, q. 446, 469.
(3) Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (4) 1866, t. **9**. p. 423.
(4) Novak, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 4211.
(5) J. F. Durand, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 992; *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 161.

Ici encore, il ne s'est pas produit de dérivé de l'allylène.

Cadmium. — Le cadmium en limaille fine a donné une réaction analogue, mais vers 500° seulement : il s'est formé de l'acétylure de cadmium, mélangé de charbon, sans aucune trace d'un dérivé de l'allylène.

La limaille de cadmium avait été obtenue, pour éviter d'introduire des traces d'un métal étranger, en raclant une baguette de cadmium pur avec un tesson de verre.

Aluminium. — KUSNEZOW (1) a décrit l'action du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène sur l'aluminium finement divisé. Il a montré que ces hydrocarbures se décomposent à peu près complètement en carbone et hydrogène, avec formation, cependant, d'une petite quantité d'un carbure d'aluminium, qui, par l'action de l'eau, donne « du méthane souillé d'autres hydrocarbures ».

J'ai répété cette expérience avec l'acétylène. A la température de 500° environ, il se forme une masse charbonneuse, très volumineuse et obstruant facilement le tube à réaction.

Ce produit a été lavé à l'éther bouillant et soumis ensuite à l'action de l'acide chlorhydrique, qui a provoqué un vif dégagement gazeux ; l'eau donnait la même réaction, mais moins facilement. Le gaz dégagé a précipité en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal : il contenait donc de l'acétylène. Je me suis assuré qu'il ne contenait pas d'allylène.

Du reste, une faible portion seulement du gaz, variable d'une expérience à l'autre, consistait en acétylène. Après son passage dans le réactif cuivreux, le gaz brûlait avec une flamme pâle, en donnant de l'eau et du gaz carbonique : il contenait donc encore un hydrocarbure, très probablement du méthane, dont la formation a été reconnue par KUSNEZOW.

Les expériences analogues, effectuées avec l'or, le palladium, l'uranium et les vapeurs de mercure n'ont pas conduit à des acétylures : le charbon déposé, quand il y en a eu, n'a pas dégagé, en effet, *même avant le traitement par l'éther bouillant*, la moindre quantité d'acétylène sous l'action de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, ce qui confirme l'attribution à des acétylures, et non à des produits d'adsorption par le charbon, les dégagements d'acétylène observés dans les cas mentionnés plus haut.

En résumé, j'ai reconnu la formation, par action directe de l'acétylène sur le métal, des acétylures de glucinium, de cadmium, d'aluminium, de formules probables C^2Be, C^2Cd, $(C^2)^3Al^2$, corps qui n'avaient jamais été observés, et aussi de l'acétylure de zinc, C^2Zn.

Ces corps sont mélangés de charbon, et, le plus souvent, d'un excès de métal.

Je n'ai pu observer la formation, avec ces métaux, de dérivés de l'allylène, analogues à celui signalé par NOVAK pour le magnésium. Ainsi, une fois de plus, de même que dans les dérivés de GRIGNARD,

(1) KUSNEZOW, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2871.

la liaison magnésium-carbone joue ici un rôle à part, qui différencie ce métal des métaux chimiquement voisins.

On connaît actuellement, d'après ce qui précède, deux carbures d'aluminium se décomposant nettement sous l'action de l'eau, et plus violemment sous l'action de l'acide chlorhydrique : le carbure C^3Al^4, qui donne du méthane, et un carbure de formule probable $(C^2)^3Al^2$, qui donne de l'acétylène.

On connaît de même deux carbures de glucinium : CBe^2, qui donne du méthane; et C^2Be, qui donne de l'acétylène.

N° 125. — Sur la déshydratation catalytique de l'alcool et de l'éther par l'alumine, par M. J. B. SENDERENS.

(10.7.1924).

Dans le *Bulletin* de juin 1924, p. 786 se trouve résumée une étude de R. N. Pease et C. C. Yung, sur la déshydratation catalytique de l'alcool et de l'éther par l'alumine (*Am. chem. Soc.*, t. **46**, p. 390-403, 2.1924).

Les résultats obtenus par ces auteurs sont les suivants :

1° A 250° on a un rendement maximum en éther, 60 0/0 :

2° Cet éther est facilement décomposable à 275° ;

3° A 350° la déshydratation de l'alcool est complète et donne de l'éthylène.

Ce sont précisément les conclusions auxquelles j'étais arrivé dès 1909 (*C. R.*, 25 janvier 1909) et qui se trouvent reproduites avec plus de détails dans mon mémoire des *Ann. Chim. et Phys.*, pp. 473-478 et 505-509 (8), t. **25**, avril 1912.

En faisant passer des vapeurs d'alcool sur de l'alumine précipitée et séchée j'avais constaté que le dégagement d'éthylène commençait à se manifester vers 240° et qu'on avait ensuite :

Températures	Éthylène par minute
250°	2cc
260	5
270	12
300	32
340	90

Je constatai que jusqu'à 260° la réaction prépondérante était la production d'oxyde d'éthyle qui formait, dans le flacon récepteur, une couche supérieure 5 à 6 fois plus épaisse que la couche inférieure :

$$2C^2H^5OH = C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 + H^2O$$

tandis qu'à 300°, la proportion d'éther était à peu près nulle et qu'à 340° l'alcool donnait exclusivement de l'éthylène :

$$C^2H^5OH = C^2H^4 + H^2O$$

C'est ce qui me détermina, pour la préparation de l'éther, à

opérer à la température moyenne de 250° en prenant comme limites extrêmes 240° et 260° (*Ann. chim. Phys.*, *loc. cit.*, p. 507).

Au surplus, des expériences directes faites avec l'éther seul me montrèrent que l'alumine le déshydratait déjà notablement à 270° et totalement à 300° (*loc. cit.*, p. 507) :

$$C^2H^5OC^2H^5 = 2C^2H^4 + H^2O$$

L'éthérification réussit avec des alcools à 95° et même à 85° mais à la condition d'opérer avec l'alumine précipitée de l'aluminate de soude, soigneusement lavée de manière à avoir son maximum d'activité. Avec des alumines moins actives ou avec le sulfate d'alumine, j'ai bien obtenu la formation d'oxyde d'éthyle, mais mêlé de beaucoup d'alcool et jamais en quantité suffisante pour que l'éther se séparât, comme avec l'alumine précipitée, en couche supérieure distincte du mélange d'eau et d'alcool non décomposé. (*Ibid.*)

Il semble résulter de ce qui précède qu'au contact de l'alumine précipitée l'éthanol se déshydrate en donnant l'oxyde d'éthyle qui se maintient au voisinage de 250°, tandis qu'à 300° et au-dessus, l'oxyde se déshydrate lui-même avec production d'éthylène; à moins que l'on n'admette qu'à ces dernières températures l'éthylène se produise directement sans passer par l'oxyde. C'est la double interprétation à laquelle se rallient les deux chimistes américains.

N° 126. — Sur les alcoolates du magnésium et leur application à la synthèse d'alcools; par M. TERENTIEFF

(10.5.1724.)

L'étude des dérivés métalliques (alcoolates) formés par les alcools de la série grasse, aussi bien au point de vue de leurs propriétés et de leurs applications, qu'au point de vue des méthodes de leur préparation, a fait l'objet de nombreux travaux. Les métaux alcalins (Na et K) donnent des alcoolates par action directe du métal sur l'alcool correspondant, soit à chaud, soit à froid. Les métaux alcalino-terreux (Ca et Ba) réagissent de même avec les alcools à la température d'ébullition; on peut même, dans quelques cas, employer l'oxyde correspondant (1). Le magnésium réagit déjà beaucoup plus difficilement. On a montré qu'il donne avec l'alcool méthylique, un alcoolate, soit par simple ébullition, soit en présence d'iode (2). Dans les cas d'autres alcools, on est obligé d'employer le magnésium sous forme d'amalgame (3) ou bien de soumettre à l'électrolyse une solution d'alcoolate de sodium avec

(1) NEUBERG, *C. R.*, 1906, II, p. 590.

(2) SZARWASY, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 808. TISSIER et GRIGNARD, *C. R.*, t. 132, p. 836. LIEBERMANN, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2087. FRY, *J. Amer. ch. Soc.*, t. 28, p. 796.

(3) EVANS et FRY, *J. Amer. ch. Soc.*, t. 26, p. 1168. MEUNIER, *C. R.*, t. 134, p. 472.

une anode en magnésium (1). Les alcoolates du ziue on été étudiés par M. Tolkatcheff (2) qui les a obtenus par l'action du zinc-éthyle sur les alcools correspondants, en opérant dans une atmosphère d'azote. Les alcoolates de l'aluminium ont été étudiés en détail par M. Tichtchenko; il les a obtenus par l'action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools (3). Ces mêmes alcoolates peuvent être obtenus par l'action de l'aluminium sur l'alcool, en présence de certains catalyseurs tels que l'iode, le tétrachlorure d'étain, etc. (4). Les alcoolates de sodium peuvent servir de matière première pour la préparation des alcoolates de quelques autres métaux; c'est ainsi que les méthylates de plomb et de cuivre peuvent être préparés (5) par électrolyse d'une solution alcoolique de méthylate de sodium avec une anode en cuivre ou en plomb.

Il est à signaler que tous les procédés de préparation des alcoolates, décrits jusqu'à présent, opèrent à des températures peu élevées. Dans ses travaux sur la décomposition catalytique des alcools aux températures élevées, M. Ipatieff (6) cite des exemples de l'influence exercée par divers métaux; c'est ainsi par exemple, que le magnésium métallique n'aurait pas d'action sur les vapeurs de l'alcool, même à la température de 600°. La brièveté de cette note pouvait faire supposer que, peut-être toutes les conditions possibles n'ont pas été essayées et qu'il serait peut-être tout de même possible de faire réagir le magnésium avec les vapeurs d'alcool.

Il faut citer également un travail de Eherenfeld (7) qui a étudié la décomposition de l'alcool éthylique, absolument anhydre, par chauffage en présence de charbon, d'aluminium et de magnésium. La décomposition par le magnésium se distingue des deux autres réactions par le fait que le mélange gazeux obtenu contient une proportion beaucoup plus élevée d'hydrogène (soit environ 70 0/0). Tichtchenko signale que l'amalgame d'aluminium ne réagit qu'avec l'alcool tout à fait anhydre; Bjerrum et Zechmester (8) constatent la même chose pour l'amalgame de magnésium.

A côté de la pureté de l'alcool, c'est aussi la qualité du magnésium qui peut avoir de l'influence.

Les essais préliminaires que j'ai faits, ont montré qu'en effet, avec l'alcool absolument anhydre, la réaction de formation d'alcoolate de magnésium se produit très nettement déjà vers 280°, tandis qu'avec un alcool insuffisamment déshydraté, la réaction n'a pas lieu, même à 450°. Aux températures plus élevées, il se produit une décomposition catalytique de l'alcool, tandis que le magnésium ne

(1) *Zeitschr. f. Electroch.*, **12**, p. 394.
(2) Tolkatcheff, *J. Soc. ch. Russe*, 1901, t. **34**, p. 469.
(3) Tichtchenko, *J. Soc. ch. Russe*, 1899, t. **31**, p. 704. Cooke, *J. Amer. ch. Soc.*, t. **28**, p. 614.
(4) Gladstone, *Chem. Soc.*, t. **39**, p. 3; *Amer. ch. J.*, t. **19**, p. 41.
(5) Szilard, *Zeit. f. Electroch.*, t. **12**, p. 394.
(6) Ipatieff, « Réactions catalytiques aux températures et pressions élevées », Pétrograd, 1907, p. 18.
(7) Ehrenfeld, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **67**, p. 85.
(8) Bjerrum et Zechmester, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 894.

s'altère que très légèrement à la surface. J'ai fait des essais avec les alcools méthylique, éthylique, propylique normal, iso-butylique et iso-amylique, qui ont tous donné des résultats sensiblement identiques : les alcools anhydres réagissent avec le magnésium métallique si on fait passer leurs vapeurs sur le métal porté à une température de 270-280°.

En étudiant de plus près cette réaction avec l'alcool éthylique, j'ai remarqué que l'alcool récupéré n'est pas homogène ; les dernières fractions obtenues par rectification de ce produit, distillent bien au-dessus de 81°, possèdent l'odeur des alcools supérieurs et deviennent troubles par addition d'eau. Cette circonstance a attiré mon attention sur une réaction secondaire qui semble se produire à la température élevée de l'essai entre les vapeurs de l'alcool et l'alcoolate de magnésium formé. On trouve à ce sujet dans la littérature des travaux extrêmement intéressants de Guerbet (1), qui a montré qu'il est possible de condenser les alcools avec les alcoolates de sodium, en les chauffant en tubes scellés à 220°. On obtient dans ces conditions des alcools ayant un poids moléculaire qui est le double ou le triple de celui de l'alcool ayant servi de point de départ. Des faits analogues de condensation des alcools par ébullition avec de la potasse caustique, ont été signalé pour la première fois par Markownikoff et Zouboff.

Guerbet a effectué la réaction de condensation, en chauffant l'alcoolate de sodium avec l'alcool correspondant en tube scellé à 220-240°, pendant 24 heures. Comme dans cette réaction il y a toujours dégagement de gaz, on court le danger d'explosion des tubes. Cet inconvénient a amené Weizmann et Garrad (2) qui ont repris la réaction de Guerbet avec l'alcool butylique normal, à remplacer les tubes scellés par un autoclave ; la pression monte jusqu'à 40-50 atmosphères.

Il m'a semblé intéressant d'essayer d'effectuer la même réaction sous pression ordinaire et en se servant de l'alcoolate de magnésium, qui n'a pas encore été étudié à ce point de vue.

J'ai pu ainsi montrer que la condensation des alcools qui s'effectue d'après le même type que dans la réaction de Guerbet, se fait avec un rendement meilleur et dans des conditions expérimentales plus simples que si on opère en tubes scellés. Dans la présente note, je décris les résultats obtenus avec les trois alcools ordinaires les plus simples : méthylique, éthylique et propylique normal.

Il est à signaler que, conformément aux indications de Guerbet, avec l'alcool méthylique il n'y a pas de doublement de la molécule, tandis que l'alcool éthylique et propylique normal donnent de l'alcool *n*-butylique et de l'alcool isohexylique, d'après l'équation :

$$(C^3H^7O)^2Mg + 2C^3H^7\text{-}OH \longrightarrow C^3H^7\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2OH$$

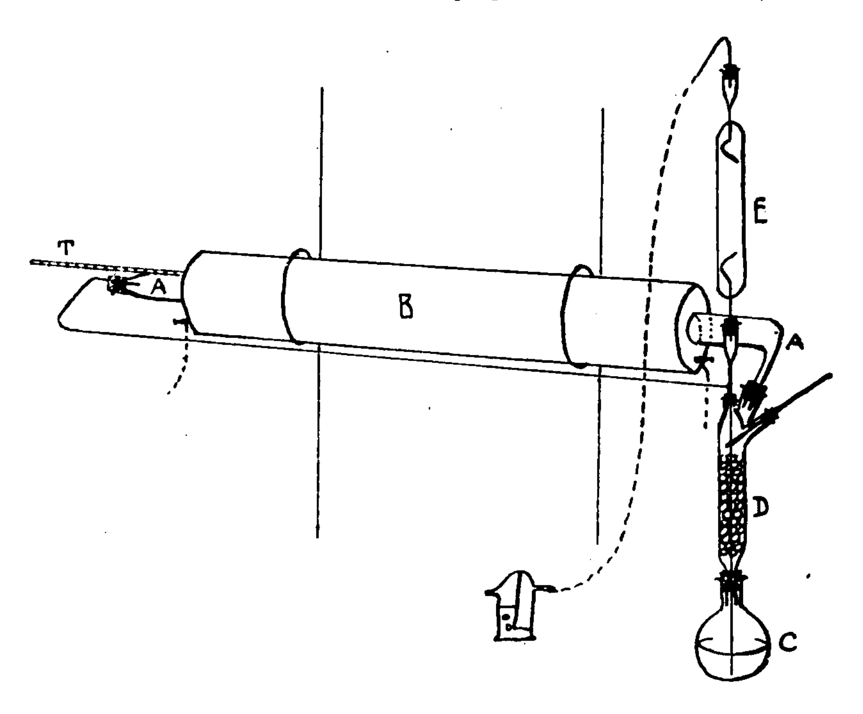
Il est possible qu'une partie de l'hydroxyde de magnésium

(1) Guerbet, *Ann. Chimie* (7), t. **27**, p. 102.
(2) Weizmann et Garrad, *Chem. Soc.*, t. **117**, p. 324.

formé se décompose en magnésie et en eau, laquelle détruit alors une partie de l'alcoolate.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour faire réagir commodément les vapeurs d'alcool sur le magnésium, j'ai construit un petit appareil dont la disposition est indiquée sur la figure ci-dessous et qui permet de faire circuler, d'une



façon continue, les vapeurs de l'alcool sur le métal chauffé à une température convenable.

Le magnésium en poudre (7-10 gr.) est introduit en couche mince dans le tube en verre A; ce tube est chauffé par un petit four électrique, muni d'un enroulement en fil de nickel (B); la température est mesurée à l'aide d'un thermomètre, placé à l'intérieur du four. L'alcool est introduit dans le ballon C, qui est chauffé à l'aide d'un brûleur ordinaire. Les vapeurs d'alcool traversent la colonne D, munie d'un thermomètre, et arrivent dans le tube A. Les vapeurs de l'alcool non transformé reviennent, à l'aide d'un tube abducteur, dans le fond du ballon C. Les gaz formés traversent un serpentin et s'échappent par un flacon-laveur. Ce dispositif permet non seulement d'utiliser intégralement l'alcool mis en œuvre, mais aussi de suivre la marche de la réaction, en observant le dégagement de gaz et en réglant la température du four, à l'aide d'un rhéostat.

Pour les trois alcools mentionnés, la réaction a été effectuée dans des conditions identiques. On a commencé à faire passer les vapeurs de l'alcool au moment où la température du four avait atteint 180-200°; vers 250-280°, on observe un vif dégagement de gaz, ce qui indique le commencement de la réaction. A ce moment, on observe généralement une élévation spontanée de la température malgré l'arrêt du courant électrique. La formation de l'alcoolate demande 60-100 minutes à une température de 280-290°. Le gaz dégagé contenait non seulement des vapeurs d'alcool, mais aussi de l'aldéhyde (constaté par le réactif de Schiff) ainsi que des carbures non saturés. Le chauffage provoque évidemment une décomposition de l'alcool, qui se fait dans deux sens différents :

$$C^2H^5\text{-}OH \longrightarrow CH^3\text{-}CHO + H^2$$
$$C^2H^5\text{-}OH \longrightarrow CH^2 = CH^2 + H^2O$$

Quand cette première phase de la réaction est terminée et que le dégagement gazeux a cessé, on fait monter rapidement la température du four à 380-410° et on la maintient à cette hauteur pendant 3 à 5 heures. On ne peut pas augmenter la température au-dessus de cette limite, car déjà vers 420°, il se produit une assez forte décomposition de l'alcool avec formation de produits gazeux; à une température plus basse, une quantité importante de l'alcool reste non transformée. La quantité de liquide dans le ballon C, qui diminue fortement pendant la première phase de la réaction, augmente considérablement ensuite.

Une fois la réaction terminée, le produit est soumis à une rectification répétée avec colonne à boules. On ne constate pas de formation d'éther-sels comme ceci a eu lieu dans la réaction de Guerbet.

Alcool méthylique.

L'alcool employé a été déshydraté par ébullition avec de la chaux vive et par distillation sur du calcium métallique.

On a commencé à faire passer les vapeurs de l'alcool sur le magnésium à la température de 200°. Vers 235° on constate un commencement de réaction qui se manifeste par un dégagement énergique de gaz. A 270-280°; la réaction dure trois heures.

Le tube contient une poudre gris clair renfermant un peu de magnésium non attaqué; l'eau décompose ce produit avec échauffement et régénération d'alcool méthylique. Ce corps est légèrement soluble dans l'alcool méthylique, insoluble dans les autres dissolvants usuels.

Le dosage du magnésium a donné, comme d'ailleurs il fallait s'y attendre, une teneur trop élevée.

Analyse. — Subst, 0gr,2803; MgO, 0gr,1494. Subst., 0gr,5108; MgO, 2gr,679. — Trouvé : Mg 0/0, 32,17 et 31,66. — Calculé pour $C^2H^6O^2Mg$ Mg 0/0,28,16.

Dans son travail sur la synthèse des alcools, Guerbet (6) a

(6) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 584.

essayé sans succès de condenser l'alcool méthylique en chauffant l'alcool méthylique avec du méthylate de sodium; à 220°, il n'y avait aucune réaction, tandis que si on faisait monter la température au-dessus de cette limite, les tubes éclataient régulièrement. Avec mon dispositif expérimental, les résultats ont été de même complètement négatifs.

Le tube est rempli de 8 gr. de magnésium en poudre sur lequel on a fait passer 60 gr. d'alcool méthylique. La première phase de réaction (formation de l'alcoolate) était terminée en une heure à la température de 260 à 270°. Ensuite, sans arrêter l'ébullition, on a fait monter la température du four à 440-475° et on l'a maintenue à cette température pendant quatre heures. Il se dégage une grande quantité de gaz qui brûle avec une flamme bleue et donne un précipité avec le chlorure de palladium; l'eau de lavage ne donne pas de réaction de l'aldéhyde, ni avec le réactif de Schiff, ni avec une solution d'Ag. Il semble qu'il y a décomposition catalytique pure et simple, d'après le schéma :

$$CH^3OH = CO + 2H^2$$

Le produit liquide, contenu dans le ballon, est légèrement coloré; il passe à la distillation presque entièrement au-dessous de 70°; dans les dernières fractions on n'arrive pas à constater la présence d'alcool éthylique.

J'ai varié diversement les conditions de l'expérience, mais je n'ai pas réussi à provoquer une condensation en alcool éthylique.

Alcool éthylique.

L'alcool employé était soigneusement déshydraté par ébullition avec de la chaux vive et par distillation sur du calcium métallique.

Les vapeurs de l'alcool (30 gr.) sont introduites dans le tube contenant le magnésium (3 gr.) à une température de 220°.

La réaction se déclare vers 280-290° et est terminée au bout de deux heures; le gaz dégagé donne les réactions de l'aldéhyde. Il se produit probablement les deux réactions suivantes.

$$2C^2H^5\text{-}OH + Mg \rightarrow H^2 + (C^2H^5O)^2Mg$$

$$C^2H^5OH \rightarrow C^2H^4O + H^2$$

Le produit formé se présente sous forme d'une poudre blanche, contenant des restes de magnésium métallique, ainsi qu'une petite quantité de magnésie. L'eau le décompose avec échauffement et régénération de l'alcool éthylique.

Analyse. — Subst., $0^{gr},6628$; MgO, $0^{gr},3050$. — Trouvé : Mg 0/0, 27,77. — Calculé pour $C^4H^{10}O^2Mg$ 0/0, 21,26.

Guerbet (1) a décrit trois essais de condensation de l'alcool éthylique. Dans le premier cas, en chauffant l'éthylate de sodium

(1) GUERBET, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 21, p. 489.

avec l'alcool éthylique en tubes scellés à 210°, pendant 24 heures, il a obtenu (à partir de 300 gr. d'alcool) 2gr,5 d'un produit distillant au-dessus de 100°. Dans ses mémoires suivants (1) il décrit la formation de l'alcool butylique par chauffage à 230°; le rendement n'atteint pas 1 0/0 de l'alcool employé.

J'ai fait avec l'appareil décrit ci-dessus un essai sur 6 gr. de magnésium et 50 gr. d'alcool. La première phase (formation de l'éthylate de magnésium) a duré une heure à 260–280°. Ensuite la température a été portée à 400–410° pendant deux heures et demie à trois heures. A cette température on constate déjà un dégagement de gaz qui colore le réactif de Schiff et réduit la solution de nitrate d'argent ammoniacale.

Le produit liquide obtenu est légèrement coloré en jaune. Il donne, après 4 tours de fractionnement avec une colonne à 3 boules, environ 4 gr. d'une fraction distillant à 116-118°.

Dans trois essais que j'ai faits, les rendements variaient de 12 à 18 0/0 ce qui dépasse sensiblement les quantités obtenues par Guerbet.

L'alcool butylique obtenu présentait les constantes suivantes : $Eb_{750} = 116\text{-}118$, $n_D^{18} = 1{,}4028$, $d_4^{18} = 0{,}8149$, R. M. calculée = 22,20, trouvée : 22,18.

L'oxydation chromique a donné un acide possédant l'odeur de l'acide butyrique et donnant un sel de chaux caractéristique, peu soluble dans l'eau chaude.

La réaction s'effectue, par conséquent, d'après les schémas suivants :

$$(C^2H^5O)^2Mg + 2C^2H^5OH \rightarrow 2C^4H^9OH + MgO + H^2O$$

$$(C^2H^5O)^2Mg + H^2O \rightarrow MgO + 2C^2H^5OH$$

Alcool propylique normal.

La formation de l'alcoolate a été faite à une température de 280° d'une manière analogue à celle décrite pour l'alcool éthylique. Le gaz dégagé contenait une certaine quantité de propylène; traité par le brome, il a donné un produit huileux, distillant à 140-145° ce qui correspond au bromure de propylène. $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$ qui bout à 142°. L'eau de lavage donnait les réactions des aldéhydes.

L'alcool récupéré distillait dans des limites assez larges, soit de 97 à 115°, ce qui montre qu'à cette température, la condensation a déjà partiellement eu lieu.

Le produit contenu dans le tube se présentait sous forme d'une poudre blanche, contenant des traces de magnésium métallique; l'eau le décompose avec échauffement et régénération de l'alcool propylique, distillant à 97°.

En chauffant, à 230°, le propylate de sodium avec de l'alcool propylique, Guerbet a obtenu, à partir de 250 gr. d'alcool, 100 gr. d'alcool récupéré, 100 gr. d'acide propionique (sous forme

(1) GUERBET, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 27, p. 103. *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 578.

d'éther-sel) et environ 40 gr. d'alcool dipropylique, ce qui correspond à 25-27 0/0 par rapport à l'alcool transformé et à 16 0/0 par rapport à la totalité de l'alcool mis en œuvre.

En effectuant l'essai comme je l'ai décrit pour l'alcool éthylique, j'ai obtenu, avec 8 gr. de magnésium et 60 gr. d'alcool propylique, environ 10 gr. de produit, distillant à 147-149°, à côté d'environ 25 gr. d'alcool propylique régénéré. Le calcul du rendement doit être fait par rapport au magnésium, car l'alcool est employé en léger excès. Ce rendement atteint 30 0/0. Guerbet a établi pour l'alcool hexylique formé, la constitution suivante :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2OH$$

Le produit que j'ai obtenu s'est montré identique à l'alcool dipropylique de Guerbet, comme le montrent ses constantes physiques : Eb. = 147-149°, d_4^{15} = 0,8300. (Guerbet indique Eb. = 147°, d_4^{15} = 0,8298). n_D^{19} = 1,4230. R. M. calculée : 31.43. Trouvé : 31.28.

Analyse. — Subst, 0gr,1639; CO^2, 0gr,4238; H^2O, 0gr,1989. — Calculé pour $C^6H^{14}O$: C 0/0 70,60; H 0/0, 13,70. — Trouvé : C 0/0, 70,51; H 0/0, 13,58.

L'alcool propylique réagit, par conséquent, avec le propylate de magnésium d'après les équations suivantes :

$$2(C^3H^7O)Mg + 2C^3H^7OH \rightarrow 2C^6H^{13}.OH + MgO + H^2O$$

$$(C^3H^7O)^2Mg + H^2O \rightarrow MgO + 2C^3H^7OH$$

A côté des essais avec les trois alcools décrits ci-dessus, j'ai fait aussi des expériences avec les alcools isobutylique et isoamylique qui ont donné des résultats positifs et qui seront décrits dans un autre mémoire. Il est à signaler que le phénol réagit aussi vers 300° avec le magnésium métallique, avec formation de phénolate. J'ai, de même, commencé des essais de condensation de deux alcools différents.

Dans toutes ces réactions de condensation, le processus ne s'arrête pas à la première phase, mais il se forme toujours une quantité plus ou moins grande de produits à point d'ébullition élevé, qui n'ont pas encore été étudiés et qui représentent probablement des produits d'une condensation plus avancée, comme ceci a d'ailleurs eu lieu dans les essais de Guerbet.

En ce qui concerne le mécanisme de cette réaction, on trouve dans la littérature un essai d'explication proposé par Nef (1). Comme le dispositif que j'emploie permet d'étudier tous les produits formés dans cette réaction, je me propose de discuter son schéma, après avoir accumulé un nombre suffisant de faits.

Laboratoire de Chimie Organique et Analytique,
de l'Université de Moscou.

(1) NEF, *Lieb. Ann.*, t. 38, p. 169.

N° 127. — L'orobanchine, glucoside nouveau, retiré des tubercules frais de l'*Orobanche rapum*, Thuill. ; par MM. M. BRIDEL et C. CHARAUX.

(13.6.1924.)

Les travaux sur la constitution chimique des Orobanches sont peu nombreux. Nous n'avons trouvé qu'une note de M. Mirande et un travail de M. Charaux.

En 1907, M. Mirande (1) a recherché la présence de la rhinanthine dans les Orobanches et les *Phelipæa* et il a conclu à la présence de ce principe en se basant uniquement sur le précipité noir formé par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique sur des coupes des organes de ces plantes.

En 1910, M. Charaux (2) a montré que les parties renflées des Orobanches renfermaient une énorme quantité d'acide caféique.

L'un de nous ayant montré, en 1922, en collaboration avec Mlle M. Braecke que la rhinanthine, extraite par Ludwig, en 1870, des graines de *Rhinanthus Crista-Galli L*, était un mélange de saccharose et d'aucubine (3), il était intéressant de rechercher si toutes les plantes dans lesquelles on avait signalé la présence de la rhinanthine renfermaient de l'aucubine et si l'aucubine était le seul glucoside capable de produire le noircissement des plantes pendant leur dessiccation.

Mlle Braecke a continué les recherches sur les plantes de la famille des Scrofulariacées.

M. Bridel a poursuivi l'étude d'un certain nombre de plantes susceptibles de noircir pendant la dessiccation et il a déjà publié les résultats qu'il a obtenus avec le *Monotropa hypopitys L* qui renferme un glucoside différent de l'aucubine (4).

L'étude des Orobanches, plantes dans lesquelles M. Mirande avait signalé, comme on l'a vu, la présence de la rhinanthine a été menée en commun, concurremment avec les recherches ci-dessus. Elle a abouti à l'obtention d'un glucoside nouveau, l'*orobanchine*, principe cristallisé, qui nous a fourni, jusqu'ici, comme produits de dédoublement de l'acide caféique, du glucose et du rhamnose.

Nous ne donnerons dans cet article que la préparation et les propriétés de l'orobanchine, réservant pour un autre recueil (5) les

(1) Sur la rhinanthine. (*C. R.*, 1907, t. **145**, p. 439.)

(2) Sur l'acide chlorogénique. Fréquence et recherche de cet acide dans les végétaux. Extraction de l'acide caféique et rendement en acide caféique de quelques plantes. *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1910, t. **2**, p. 292.

(3) M. Bridel et Mlle M. Braecke. — Sur la présence d'aucubine et de saccharose dans les graines de *Rhinanthus Crista-Galli L.* Rhinanthine et aucubine. La rhinanthine est de l'aucubine impure. (*Bull. Soc chim. biol.*, 1923, t. **5**, p. 10.

(4) Étude biochimique sur la composition du *Monotropa hypopitys* L. Obtention d'un glucoside nouveau, la monotropéine. *Bull. Soc chim. biol.*, 1923, t. **5**, p. 722.

(5) *Bull. Soc. chim. biol.*

essais biochimiques effectués sur un certain nombre d'espèces du même genre.

Préparation de l'orobanchine. — On a opéré sur la partie souterraine, renflée, de l'*Orobanche rapum* Thuill, récoltée sur les racines du Genêt à balai (*Sarothamnus scoparius L*), un peu avant la floraison. Les tiges étaient bien développées.

Les tubercules frais ont une saveur amère assez prononcée. Leur section se colore en vert intense par le perchlorure de fer et en jaune foncé par les alcalis. Venant d'être faite, cette section est de couleur jaune clair; mais elle passe rapidement au brunâtre au contact de l'air, par suite de la présence d'un ferment oxydant très actif qui agit sur un principe de la racine.

Les tubercules frais, 2800 gr., ont été coupés en tranches et projetés au fur et à mesure, dans trois fois leur poids d'alcool à 95° bouillant. Après ébullition d'une heure, on a laissé refroidir et on a broyé les plantes qu'on a épuisées par de nouvel alcool à 95°. Les solutions alcooliques ont été réunies et concentrées jusqu'à 850 gr. environ. Le liquide aqueux a été agité à deux reprises avec de l'éther puis filtré pour séparer une faible quantité d'un produit insoluble cristallisé. On en a recueilli $0^{gr},70$. On a concentré alors en sirop épais qui s'est pris en une masse de cristaux par repos au frais. Ces cristaux qui constituent l'orobanchine impure, ont été essorés, lavés à l'eau et séchés à l'air. On en a obtenu 61 gr. Une nouvelle concentration a fourni encore 35 gr. des mêmes cristaux. 100 gr. de tubercules frais ont donc donné $3^{gr},42$ de glucoside, ce qui est un rendement tout à fait inusité. Les tubercules perdant à la dessiccation 70 0/0 de leur poids, l'orobanchine obtenue représente 11,4 0/0 de la matière sèche.

Après cette seule cristallisation, l'orobanchine possède une coloration grisâtre et laisse à la calcination un résidu minéral notable dont il a fallu la débarrasser.

Des cristallisations successives dans l'eau n'ont donné aucun résultat; après la troisième recristallisation, l'orobanchine renfermait encore 1,4 0/0 de cendres. L'emploi de l'alcool éthylique n'a pas donné de meilleurs résultats.

Finalement, on a ajouté au produit son poids d'eau bouillante et on a fait une série d'épuisements à l'éther acétique hydraté et bouillant. Les solutions éthéro-acétiques réunies et distillées ont laissé un résidu peu coloré qu'on a dissous dans deux fois son poids d'eau bouillante. La solution s'est prise par refroidissement, en une masse de cristaux qu'on a purifiés par une dernière cristallisation dans l'eau.

De 42 gr. d'orobanchine impure, on a obtenu 25 gr. de cristaux ne laissant aucun résidu minéral à la calcination et que nous considérons comme l'orobanchine pure.

L'emploi de l'alcool méthylique permet aussi l'élimination des matières minérales et le produit que l'on obtient possède exactement les mêmes propriétés que le précédent.

Propriétés physiques. — L'orobanchine cristallisée dans l'eau et séchée à l'air, se présente, au microscope, sous la forme de prismes

isolés, bien nets, ou en amas de cristaux pointus, partant d'un centre commun. Les prismes sont transparents; les amas de cristaux sont opaques au centre. Elle possède une saveur amère assez prononcée.

Elle perd dans le vide, à + 50°, dans l'appareil de M J. Bouillot (1), 11,73 0/0 de son poids. La perte pour 1gr,1172 d'orobanchine s'est élevée à 0gr,1199. Ainsi desséché, le glucoside absorbe rapidement de l'eau par exposition à l'air : en 48 heures, l'augmentation de poids a été de 0gr,0828, dans l'expérience précédente.

L'orobanchine n'a pas de point de fusion net. Au bloc Maquenue, en faisant descendre la température de 1° à la minute, on a constaté qu'elle fondait instantanément jusqu'à + 160°. De + 160° à + 149°, la fusion se fait de moins en moins rapidement et elle cesse à + 149°.

L'orobanchine est lévogyre. En solution aqueuse, son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à $\alpha_D = -66°,22$.

$$(p = 2,4916;\ v = 100;\ l = 2;\ \alpha = -3°18')$$

Ce qui donne pour l'orobanchine anhydre, $\alpha_D = -74°,18$.

L'orobanchine est assez soluble dans l'eau; à + 11°, sa solubilité est comprise entre 1 partie pour 30 parties d'eau et 1 partie pour 40 parties d'eau. Dans l'eau bouillante, 1 partie se dissout dans 2 parties de liquide. La solution aqueuse est légèrement jaunâtre; elle rougit faiblement la teiuture de tournesol.

Une partie d'orobanchine se dissout dans deux parties d'alcool absolu et d'acétone. Elle est insoluble dans l'éther et dans le chloroforme.

Propriétés chimiques. — L'orobanchine en poudre se colore en jaune, au contact de l'acide sulfurique concentré, à froid, puis se dissout en donnant une solution jaune. L'addition d'eau fait disparaître la teinte jaune et amène la formation d'un précipité.

Si on chauffe une trace d'orobanchine avec de l'acide sulfurique au demi, il se produit une odeur forte et caractéristique de méthylfurfurol, indiquant la présence d'un méthylpentose.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, en présence d'orciue, l'orobanchiue ne donne pas la réaction violet bleu caractéristique des pentoses.

L'acide azotique concentré colore l'orobanchine en poudre en rouge orangé puis la dissout. La teinte rouge orangé de la solution n'est pas détruite par addition d'eau.

Les alcalis et l'ammoniaque dissolvent facilement l'orobanchine en donnant une solution fortement colorée en jaune brun. Si à la solution ammoniacale on ajoute de l'acide acétique de façon à aciditier franchement, l'orobanchine n'est pas précipitée.

Les solutions de carbonate et de bicarbonate de sodium dissolvent également l'orobanchine eu donnant une solution jaune brun; on ne constate aucun dégagement de CO^2 au cours de cette dissolution.

En solution aqueuse à 1 0/0, l'orobanchine se colore en vert par

(1) *Bull. Soc. chim. biol.*, 1922, t. 4, p. 266.

addition de perchlorure de fer dilué au centième. Si on ajoute alors un peu de solution de carbonate de sodium au centième, la teinte verte passe au bleuâtre; un excès de solution de carbonate de sodium donne une teinte rougeâtre. L'acide caféique et l'acide chlorogénique se comportent de même, la teinte bleue de l'acide chlorogénique étant plus nette et plus intense.

On voit, par les colorations données par l'orobauchine avec le perchlorure de fer et avec les alcalis, que les colorations que l'on a observées directement par l'action de ces réactifs sur la section du tubercule, sont dues à la présence de l'orobanchine.

En solution aqueuse, l'orobanchine donne un abondant précipité jaune citron par addition de solution aqueuse d'acétate neutre de plomb. L'extrait de Saturne la précipite entièrement de sa solution aqueuse en formant un précipité jaune citron, insoluble dans un excès de réactif et qui se laisse laver à l'eau sans décomposition. L'orobanchine réduit la liqueur cupro-alcaline, à l'ébullition. A froid, on obtient une coloration verte; à l'ébullition, la liqueur devient jaune brun sale et il se dépose de l'oxydule de cuivre. En dosant cet oxydule de cuivre par le procédé de M. G. Bertrand, on a trouvé dans une expérience effectuée sur 0gr,44486 d'orobanchine anhydre 0gr,10189 d'oxydule de cuivre. 1 gr. d'orobanchine anhydre réduit donc comme 0gr,120 de glucose.

Action de l'acide sulfurique étendu. — L'acide sulfurique à 3 gr. pour 100 cc. hydrolyse l'orobanchine à chaud.

On a chauffé, 2 heures, à +105°, une solution aqueuse renfermant, pour 100 cc., 3 gr. d'acide sulfurique et 1,1191 d'orobanchine anhydre. La solution incolore est devenue brun rosé et il s'est fait un léger dépôt noir qui ne rappelle en rien celui que donne l'aucubine, la méliatine ou la monotropéine dans les mêmes conditions. La rotation a passé de — 1°39′ à + 24′ ($l = 2$). Le dosage du sucre réducteur a été effectué directement sur le liquide. On a trouvé, pour 100 cc., 1gr,180 de sucre réducteur, exprimé en glucose. Mais la liqueur cupro-alcaline ayant pris la teinte gris sale déjà observée avec l'orobanchine, on a déféqué à l'extrait de Saturne, ce qui a précipité les produits d'hydrolyse autres que les sucres réducteurs. Le liquide filtré, incolore, présentait une déviation de + 18′ ($l = 2$) et renfermait pour 100 cc. 0gr,5172 de sucres réducteurs exprimés en glucose. L'orobanchine a donc fourni à l'hydrolyse 46,30 0/0 de sucre réducteur. Ce sucre réducteur présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = + 29°$ environ.

Dans une autre expérience, on a cherché à déterminer la nature des produits formés au cours de l'hydrolyse. On a chauffé pendant 7 heures au B.-M. bouillant 2 gr. d'orobanchine avec 10 fois leur poids d'acide sulfurique à 5 0/0. Après refroidissement, on a agité le liquide acide avec de l'éther. La solution éthérée était fluorescente. Par évaporation elle a laissé 0gr,43 d'un produit amorphe brun rougeâtre, facilement soluble dans l'eau. Ce produit donne les quatre réactions indiquées par l'un de nous (1) comme spécifiques

(1) C. Charaux, *loc. cit.*, p. 26.

du produit de décomposition de l'acide caféique sous l'action des acides à chaud. Nous ne citerons que la première :

On a dissous une petite quantité de l'extrait éthéré dans l'eau de façon à avoir une solution à 1 pour 50.000. On a ajouté, à 5 cc. de cette solution, 2 gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au centième : il s'est fait une coloration verdâtre faible et fugace. L'addition de 2 ou 3 gouttes de solution de carbonate de sodium au centième a alors amené la formation d'une coloration bleue caractéristique et qui persiste plusieurs jours. Avec un excès de solution de carbonate de sodium, la coloration a passé au violet et a semblé persister moins longtemps. Ces réactions semblaient donc indiquer que l'orobanchine renfermait de l'acide caféique. Nous reviendrons sur ce point en étudiant l'hydrolyse alcaline.

Dans la solution acide, épuisée à l'éther, on a cherché à caractériser les sucres réducteurs.

1° *Extraction de rhamnose.* — La solution a été neutralisée par le carbonate de calcium, filtrée et concentrée en sirop épais qu'on a repris par de l'alcool à 95°. La solution alcoolique, très foncée, a été évaporée et l'extrait a été dissous dans l'eau. La solution aqueuse a été déféquée à l'extrait de Saturne pour éliminer les matières colorantes. Après précipitation du plomb par l'hydrogène sulfuré et filtration, on a distillé à sec et on a obtenu 0g,72 d'un résidu à saveur sucrée.

La formation de méthylfurfurol ayant indiqué, précédemment, la présence d'un méthylpentose, on a cherché à extraire le rhamnose. On a ajouté un peu d'eau de façon à faire un sirop épais et on a amorcé. En 12 heures, il s'est formé de gros cristaux caractéristiques du rhamnose. On les a recueillis. Ils pesaient 0g,24. Le rhamnose a été identifié par son point de fusion + 90-92°, son pouvoir rotatoire, $\alpha_D = +9°,5$ et ses réactions.

2° *Extraction de glucose.* — Les eaux-mères de cristallisation du rhamnose ont été évaporées à sec et le résidu a été repris par l'alcool absolu. Après concentration et après un repos de 6 mois, on a obtenu un dépôt cristallisé, pesant 0gr,13, et possédant un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +51°$. C'était donc du glucose.

Ainsi, on a obtenu dans l'hydrolyse acide de l'orobanchine un mélange de rhamnose et de glucose; il était intéressant de voir dans quelles proportions se trouvaient ces sucres dans leur mélange.

Pour cela, on a hydrolysé une nouvelle quantité d'orobanchine, à + 105°, par l'acide sulfurique à 3 gr. pour 100 cc. Après refroidissement, le liquide a été déféqué à l'extrait de Saturne. Le plomb a été précipité par l'hydrogène sulfuré et, après filtration, le liquide incolore a été distillé à sec sous pression réduite. L'extrait résiduel a été repris par l'eau, en présence de carbonate de calcium. On doit faire remarquer que la défécation à l'extrait de Saturne n'a pas précipité la totalité des produits d'hydrolyse autres que le glucose et le rhamnose et qu'il reste, entre autres, un produit se colorant en bleu vert sous l'action des alcalis.

On a obtenu finalement une solution aqueuse, sucrée, renfermant, pour 100 cc., 1gr,5736 de sucre réducteur calculé en glucose et

accusant une déviation de +56′ ($l = 2$), ce qui donne un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +29°,6$. Un mélange équimoléculaire de glucose et de rhamnose présente un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +30°,5$.

On a ajouté dans le liquide de la levure de bière qui a fait fermenter le glucose sans toucher au rhamnose. La fermentation a traîné en longueur; elle a mal marché, ce qui peut être dû au produit d'hydrolyse signalé plus haut et qu'on n'a pu éliminer. Finalement, la déviation du liquide a passé de +56′ à +8′ et la proportion de sucre réducteur de 1gr,5736 à 0gr,8256. Il y a donc eu 0gr,7482 de glucose détruit pour 100 cc., alors qu'on aurait dû trouver 0gr,8231 pour un mélange équimoléculaire de glucose et de rhamnose. Néanmoins, il est permis de penser que ces deux sucres se trouvent dans l'orobanchine en proportions équimoléculaires.

Hydrolyse alcaline. — L'hydrolyse sulfurique de l'orobanchine ayant montré qu'en dehors du glucose et du rhamnose il se fait un produit de décomposition de l'acide caféique et bien que ce produit de décomposition soit caractéristique de l'acide caféique, on a voulu extraire de l'orobanchine de l'acide caféique pur en traitant ce glucoside par un alcali.

On a dissous 1gr,8477 d'orobanchine anhydre dans 250 cc. de solution aqueuse renfermant 20 gr. de potasse caustique. On a chauffé à l'ébullition au bain de chlorure de calcium pendant 45 minutes. Après refroidissement, le liquide alcalin a été neutralisé par l'acide sulfurique dilué puis franchement acidifié. On l'a épuisé à l'éther. Par évaporation, l'éther a laissé un résidu cristallisé jaune brun, pesant 0gr,45, soit un rendement de 24,35 0/0. Ces cristaux ont été purifiés par cristallisations dans l'eau bouillante. On a obtenu finalement de l'acide caféique en aiguilles jaune pâle, caractéristiques, fondant à +213°.

Action des ferments. — On a fait agir sur une solution aqueuse d'orobanchine le suc glycériné de *Russula delica*, riche en ferments oxydants, l'émulsine et le ferment des graines de *Rhamnus utilis* qui a permis récemment à l'un de nous (1) d'obtenir l'hydrolyse de la rutine et d'un certain nombre d'autres rhamnosides.

Ferments du Russula delica. — A 8 cc. de solution d'orobanchine à 2,5 0/0, on a ajouté 2 cc. de suc glycériné de *Russula delica*. En quelques minutes, il s'est fait un trouble à la surface du liquide; le trouble a augmenté rapidement et s'est transformé en un précipité jaune clair qui a envahi tout le liquide. En 24 heures, il y avait, dans le tube, un abondant précipité amorphe qui a pris peu à peu une teinte brune.

Comme tous les produits renfermant des fonctions phénoliques, l'orobanchine est donc oxydée sous l'action des ferments oxydants.

Émulsine. — Si on ajoute à une solution aqueuse d'orobanchine à 2,5 0/0 une macération d'émulsine à 2 0/0, il se forme immédiatement un abondant précipité blanc. L'orobanchine précipite l'émulsine de ses solutions aqueuses comme le fait le tanin et

(1) C. Charaux. Sur le dédoublement biochimique de la rutine. — Rutinose, nouveau biose, provenant de ce dédoublement *Bull. Soc. chim. biol.*, t. 6, 1924, p. 631).

l'acide gallique, par exemple. Le mélange a été mis à l'étuve à + 30°. Après 24 heures, le précipité s'était déposé et était devenu noir.

Pour examiner le liquide il a fallu déféquer à l'extrait de Saturne et filtrer. On a fait un examen le 7° jour et un autre le 26° jour. Le liquide filtré était inactif sur la lumière polarisée et ne réduisait pas la liqueur cuproalcaline. L'orobanchine n'avait donc pas été hydrolysée par l'émulsine.

Ferment du Rhamnus utilis. — La macération aqueuse de ce ferment n'est pas précipitée immédiatement par l'orobanchine. Le trouble apparaît dans les premières vingt-quatre heures et s'accentue. Il se forme finalement un précipité brun chocolat.

L'examen du liquide a été fait le 7° et le 26° jour en opérant comme avec l'émulsine. Le liquide filtré n'était pas réducteur et n'agissait pas sur la lumière polarisée.

Le ferment du *Rhamnus utilis* est donc sans action, lui aussi, sur l'orobanchine, bien qu'il agisse sur d'autres rhamnosides. Mais les propriétés spéciales de l'orobanchine qui la rapprochent d'un certain nombre de principes que l'on appelle tanins, peuvent expliquer cette exception.

A l'heure actuelle, on ne connaît aucun ferment susceptible de dédoubler l'orobanchine.

L'orobanchine n'existe pas que dans les tubercules de l'*Orobanche rapum* Thuill.; il est vraisemblable qu'on la retrouvera dans les autres espèces d'Orobanches. Déjà, des recherches en cours effectuées sur les tubercules de l'*Orobanche minor* Sutt. et de l'*Orobanche cruenta* Bert. ont permis d'obtenir un dépôt cristallisé présentant toutes les propriétés de l'orobanchine. Une espèce d'un genre voisin, le *Phelipæa cerulea* C. A. Mey. a donné les réactions caractéristiques colorées avec le perchlorure de fer et avec la soude, mais n'a pas fourni directement de cristaux. Peut-être renferme-t-elle trop peu de glucoside pour que celui-ci se dépose aussi rapidement d'un extrait sirupeux.

En résumé, nous avons extrait des tubercules frais de l'*Orobanche rapum* Thuill., un glucoside nouveau qui a été obtenu à l'état cristallisé et que nous proposons d'appeler orobanchine.

L'orobanchine est lévogyre; elle n'est hydrolysée ni par l'émulsine des amandes ni par le ferment du *Rhamnus utilis* et l'on ne connaît aucun ferment capable de l'hydrolyser.

L'orobanchine est oxydée par les ferments contenus dans le suc glycériné de Russula delica.

L'acide sulfurique à 3 0/0 l'hydrolyse et nous avons obtenu à l'état cristallisé deux sucres réducteurs le glucose et le rhamnose, qui existent, dans l'orobanchine, en proportions équimoléculaires. L'hydrolyse alcaline a fourni de l'acide caféique qui a été préparé à l'état cristallisé.

L'étude de l'orobanchine n'est pas encore assez avancée pour qu'on puisse dire que l'acide caféique, le glucose et le rhamnose sont les seuls produits que ce glucoside donne à l'hydrolyse.

En effet, on a obtenu 46,31 0/0 du mélange des sucres réducteurs et 24,35 0/0 d'acide caféique, soit en tout 70,66 0/0. Il reste à reconnaître le ou les produits d'hydrolyse qui représentent les 30 0/0 encore indéterminés. Les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici nous ont paru néanmoins suffisamment intéressants pour être publiés.

N° 128. — Action de l'acide formique sur les phénols et les éthers phénoliques propénylés; par M. L. S. GLICHITCH.

(11.7.1924.)

On connaît les nombreuses réactions permettant de distinguer les composés phénoliques à chaîne propénylique de leurs isomères à chaîne allylique, en dehors de leurs constantes physiques (action des alcalis à chaud, oxydation, bromuration, hydrogénation, action de chlorure mercurique et de l'acide picrique, réactions colorées diverses, etc.).

Parmi ces réactions spécifiques on compte encore l'action particulière qu'exercent les acides, et surtout l'acide formique, sur les composés phénoliques à chaîne latérale incomplète. Cette action a été remarquée en premier lieu par F. W. Semmler (1) qui, guidé par la considération que les composés à chaîne propénylique se résinifient plus facilement que leurs isomères allyliques, a utilisé l'acide formique concentré pour purifier l'élémicine (allyl-4-triméthoxy-1.2.6-benzène) en détruisant le corps à chaîne propénylique qui la souillait.

A ce sujet, Semmler note aussi qu'en faisant bouillir l'anéthol pendant 30 minutes avec 1 p. d'acide formique concentré, cet éther phénolique propénylé est complètement résinifié (volkommen verharzt) et que le safrol, possédant une chaine allylique, reste intact dans les mêmes conditions.

L'action déshydratante et résinifiante de l'acide formique sur les corps polyéthyléniques et sur les composés benzéniques à chaîne latérale éthylénique, avec la double liaison en α par rapport au noyau, est connue depuis longtemps. Nous rappelerons son application au dosage du citronellol en présence du géraniol et la séparation de l'alcool phénylpropylique d'avec l'alcool cinnamique (2).

En répétant l'expérience de Semmler avec l'acide formique en vue de la purification de certains autres corps allyliques, nous avons remarqué que dans certaines conditions les isomères propényliques, au lieu d'être complètement résinifiés, sont simplement polymérisés. Ayant repris l'expérience avec quelques phénols et éthers phénoliques connus, nous avons constaté que les isomères propénylés, traités par leur poids d'acide formique à 90 0/0 pendant une heure à l'ébullition, se transforment en dimères corres-

(1) *D. ch. G.*, t. **41**, p. 2183.
(2) SCHIMMEL et Cie, *Bull. Schimmel*, avr. 1901, p. 47 et *D. R. P.* 116091).

pondants, qu'on peut ainsi préparer à l'état de pureté plus facilement que par les procédés signalés dans ce but par d'autres expérimentateurs.

Ainsi, l'anéthol est transformé en métanéthol cristallisé $(C^{10}H^{12}O)^2$, fondant à 133°,5, alors que son isomère allylique, le méthylchavicol, reste inaltéré. L'isosafrol conduit au diisosafrol cristallisé, P. F. 145°,5, alors que le safrol ne change pas. Le méthylisoeugénol donne le diméthyldiisoeugénol fondant à 105°,5-106°, tandis que le méthyleugénol reste intact. De même, l'isoeugénol fournit le diisoeugénol cristallisé, fondant à 181°, et l'eugénol, pourtant réputé si sensible aux acides minéraux, n'est pas altéré dans les mêmes conditions.

Partie expérimentale.

1° *Anéthol.* — 100 gr. d'anéthol pur extrait de l'essence de badiane, fondant à 22°, sont chauffés avec 100 gr. d'acide formique à 90 0/0 pendant 1 heure à l'ébullition, au bain d'huile, sans agitation (θ de la masse = 108°). Après refroidissement, la couche huileuse à peine ambrée est séparée et lavée à neutralité en solution benzénique. Le solvant chassé, il reste une huile épaisse jaune pâle, sensiblement inodore, non entraînable à la vapeur. Après un jour de repos, elle commence à cristalliser et au bout d'une semaine la masse entière est devenue une bouillie cristalline. Fondue avec un peu d'éther de pétrole et essorée après refroidissement, la masse fournit d'abondants cristaux microscopiques blancs. Recristallisés deux fois dans de l'alcool qui les dissout difficilement à l'ébullition et presque pas du tout à froid, ces cristaux se présentent sous forme de fines aiguilles blanches inodores et sans saveur, fondant à 133°,5-134°, sublimables, facilement solubles dans la benzine et moins dans l'éther de pétrole. On peut accélérer la cristallisation du produit brut primitif en le fondant avec 25 0/0 d'éther de pétrole et refroidissant ensuite à — 10°.

Analyse. — Subst., 0gr,2320; CO^2, 0gr,6897; H^2O, 0gr,1732; C 0/0, 81.06; H 0/0, 8.29. — Calculé pour $(C^{10}H^{12}O)^n$: C 0/0, 81,08; H, 8.11.

Poids moléculaire par microcryoscopie dans du camphre selon Rast (1). — Subst., 10mgr,0; camphre, 85mgr,5; Δ, 16°. — P.M. trouvé 292. — Calculé pour $(C^{10}H^{12}O)^2$: 296.

Il s'agit donc bien du métanéthol solide ou dianéthol, préparé d'abord par Gerhardt (2) par addition de l'essence d'anis à du chlorure de zinc fondu, et qui indique P. F. 132°, puis par Grimaux (3) en saturant de l'anéthol par le gaz chlorhydrique et en distillant ensuite brutalement. Le produit a été étudié par Orndorff, Terrasse et Morton (4) qui l'ont caractérisé comme dimère et indiqué P. F. 133°,5.

(1) *D. ch. G.*, t. 55, p. 1051.
(2) *J. pr. Ch.*, t. 36, p. 267.
(3) *Ce Bull.* (3), t. 15, p. 778.
(4) *Am. Chem. Journ.*, t. 19, p. 858.

2° *Méthylchavicol.* — 100 gr. de méthylchavicol pur extrait de l'essence d'estragon ($Eb_{10} = 92°$; $d_{15} = 0.9708$; $n_D^{20} = 1.52164$) ont été traités à l'acide formique selon le mode opératoire ci-dessus. L'emploi d'un solvant a été inutile, le produit n'ayant nullement changé de consistance. Au fractionnement dans le vide, nous avons obtenu, en dehors de très peu de têtes et de résidu, 88 gr. de méthylchavicol inaltéré ($Eb_{11} = 93$-$94°$; $d_{15} = 0.9702$; $n_D^{20} = 1.52173$. Le résidu, traité à l'éther de pétrole et réfrigéré, n'a donné aucun corps cristallisé ni défini.

3° *Isoeugenol.* — Traité comme ci-dessus, l'isoeugénol se transforme en une huile très visqueuse qui, dissoute dans l'alcool à chaud puis réfrigérée, fournit des cristaux abondants de diisoeugénol, aiguilles blanches fondant à 180-181° après recristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne.

Analyse. — Subst., 0gr,2011; CO^2, 0gr,5389; H^2O, 0gr,1358; C 0/0, 73,07; H 0/0, 7.50; théorie pour $(C^{10}H^{12}O^2)^2$: C 0/0, 73.17; H 0/0, 7.31.
Poids moléculaire. — Subst., 14mgr,6; camphre, 91mgr,2; Δ, 20°. — P. M. trouvé : 320. — Calculé pour $(C^{10}H^{12}O^2)^2$: 328.

Le diisoeugénol a été préparé par Tiemann (1), par chauffe de l'isoeugénol avec les chlorures d'acides suivie de la saponification des diéthers formés, ou par chauffe avec les acides minéraux ou sels acides. Il indique P. F. 180-181°.

4° *Eugénol.* — 100 gr. d'eugénol pur extrait de l'essence de girofles ($Eb_{11} = 125°$; $d_{15} = 1,071$; $n_D^{20} = 1.54231$), traités par l'acide formique à 90 0/0 comme plus haut n'ont pas subi de changement et nous avons récupéré 86 gr. d'eugénol pur ($Eb_{12} = 126$-$127°$; $d_{15} = 1.0728$; $n_D^{20} = 1.54241$) sans remarquer aucun composé polymère.

5° *Méthylisoeugénol.* — Le méthylisoeugénol pur ($Eb_{13} = 142°$; $d_{15} = 1.058$; $n_D^{20} = 1.56988$), soumis au même traitement que l'anéthol, conduit au diméthyldiisoeugénol fondant à 105°,5-106° après recristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne.

Analyse. — Subst., 0gr,1618; CO^2, 0gr,4385; H^2O, 0gr,1188; C 0/0, 73.90. H 0/0, 8.15. — Calculé pour $(C^{11}H^{14}O^2)^n$: C 0/0, 74.16; H 0/0, 7.86.
Poids moléculaire. — Subst., 11mgr,3; camphre, 100mgr,0; Δ, 13°. — P.M. trouvé : 347. — Calculé pour $(C^{11}H^{14}O^2)^2$: 356.

Le diméthyldiisoeugénol (P. F. 106°) a été préparé par Tibor Széki (2) et par Francesconi et Puxeddu (3) par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution éthérée de méthylisoeugénol. Ciamician et Silber (4) ont obtenu, par l'action de la lumière sur le méthylisoeugénol, en présence de traces d'iode, des cristaux fondant à 96° que ces auteurs considèrent comme différents de ceux à P. F. 106°.

6° *Méthyleugénol.* — Le méthyleugénol pur ($Eb_{10} = 126°$; $d_{15} = 1.038$; $n_D^{20} = 1.53672$) bouilli pendant 1 heure avec son poids d'acide

(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 2875.
(2) *D. ch. G.*, t. 39, p. 2422.
(3) *Gazz. chim. Ital.*, t. 39. I. p. 202.
(4) *D. ch. G.*, t. 42, p. 1390.

formique à 90 0/0 n'est pas modifié et nous avons récupéré 90 gr. de méthyleugénol pur ($Eb_{11} = 126$-$127°$; $d_{15} = 1.039$; $n_D^{20} = 1.53693$).

7° *Isosafrol.* — 100 gr. d'isosafrol pur ($Eb_{13} = 121°$; $d_{15} = 1.128$; $n_D^{20} = 1.57980$) traités comme plus haut se transforment en huile visqueuse. Fractionnée sous 3 mm. de pression elle fournit 20 gr. d'isosafrol inattaqué et 60 gr. d'une fraction 238-243° qui se solidifie en masse incolore, vitreuse et dure, très soluble dans le benzène et l'alcool chaud. Elle cristallise dans ce dernier solvant en aiguilles blanches fondant à 145-145°,5.

Analyse. — Subst. 0gr,1983; CO^2, 0gr,5374; H^2O, 0gr,1125; C 0/0, 73.90; H 0/0, 6.30; théorie pour $C^{20}H^{20}O^{4}$: C 0/0, 74.07; H 0/0, 6.17.

Poids moléculaire. — Subst., 13mgr,0; camphre, 97mgr,2; Δ, 16°,3. — P. M. trouvé : 328. — Calculé pour $(C^{10}H^{10}O^{2})^{2}$: 324.

Le diisosafrol a été obtenu d'abord par Angeli et Mola (1) par l'action de l'acide chlorhydrique alcoolique sur l'isosafrol à 160°, puis par Hœring et Baum (2) au moyen d'un mélange de tri- et de pentachlorure de phosphore et enfin par Ciamician et Silber (3) par l'action de la lumière sur l'isosafrol en présence de traces d'iode. Tous ces savants indiquent P. F. 145°.

8° *Safrol.* — Comme les autres dérivés allyliques, et ainsi que l'a déjà noté Semmler (*loc. cit.*), le safrol reste inaltéré après ébullition d'une heure avec son poids d'acide formique à 90 0/0 et nous avons récupéré 89 0/0 de produit pur, sans constater dans le résidu la présence d'un polymère.

Il semble donc bien que la polymérisation en dimères sous l'action de l'acide formique à 90 0/0 bouillant soit une propriété caractéristique des phénols et des éthers phénoliques à chaîne propénylique. Nous comptons vérifier par la suite si les autres composés analogues suivent la même règle (asarone, isomyristicine, isoapiol, isoapiol d'aneth, etc.).

En ce qui concerne la constitution de ces dimères, Tiemann (*loc. cit.*) a émis l'hypothèse qu'il pourrait s'agir de dérivés de cyclobutane :

```
Ar—CH—CH—CH³              Ar—CH—CH—CH³
    |   |          ou          |   |
Ar—CH—CH—CH³             CH³-CH—CH—Ar
```

ou bien de dérivés du diphényle, la molécule d'hydrogène libérée allant saturer une des chaînes latérales. Toutefois, les données expérimentales à ce sujet manquent encore, à notre connaissance. Suivant les formules ci-dessus, Tiemann prévoit plusieurs stéréoisomères des dimères en question, et il semble bien que ces variétés existent mais n'ont pas encore pu être isolées avec certitude. Ainsi on connait pour l'anéthol : l'anisoïne, le métanéthol solide et l'isanéthol liquide qui tous ont $n = 2$. Nous avons bien remarqué que le diméthyldiisoeugénol brut fondait à 89° et ne

(1) *Gazz. chim. Ital.*, t. 24, II, p. 127.
(2) *D. ch. G.*, t. 41, p. 1914.
(3) *D. ch. G.*, t. 42, p. 1390.

donnait le produit fondant à 105°,5-106° qu'après trois cristallisations, mais nous n'avons pas pu trouver dans les eaux-mères le composé défini, P. F. 96°, signalé par Ciamician et Silber ni aucun autre. Le même fait se reproduit pour le diisosafrol sans que nous ayons pu isoler un autre produit défini que celui indiqué. Il se peut aussi que la variété *cis* soit liquide et ne se forme dans les conditions décrites qu'en très faible proportion.

Laboratoire des recherches des Établissements A. Chiris.
Compagnie des Produits aromatiques, chimiques et médicinaux
Usine de Grasse.

N° 129. — Sur le magnésium-aniline;
par M. A. TERENTIEFF.

(10.5.1924.)

Les atomes d'hydrogène du groupement NH^2 de l'aniline peuvent être remplacés non seulement par des radicaux acides, mais aussi par les métaux alcalins. C'est ainsi que toute une série de travaux de différents auteurs (1) est consacrée à l'étude de l'aniline potassée, obtenue pour la première fois en 1850 par A. W. Hofmann (2).

Le potassium semble donner avec l'aniline un mélange des dérivés mono- et dipotassiques. L'action du bromobenzène sur ce produit donne en effet un mélange de di- et de triphénylamines.

Le sodium réagit avec l'aniline beaucoup plus difficilement: la réaction n'a lieu que par chauffage sous pression à 200°, ou bien par ébullition de l'aniline avec le sodium en présence de catalyseurs, tels que les alcalis caustiques, les sels de cuivre, etc. Titherley a pu obtenir l'aniline sodée à l'état de pureté, en faisant réagir l'amidure de sodium sur l'aniline. Les dérivés sodés et potassés de l'aniline sont des corps qui s'oxydent très facilement à l'air, avec formation d'azobenzène.

Le calcium-aniline, obtenu par Erdmann et van Smissen (3) par chauffage de l'aniline avec du calcium métallique en autoclave, est doué de propriétés tout à fait analogues. Ce corps possède la composition $(C^6H^5.NH)^2Ca$; il s'oxyde rapidement à l'air et absorbe énergiquement l'acide carbonique, avec formation de carbamate correspondant. Ebler (4) a fait breveter en 1915 un procédé de préparation de ce corps, consistant dans l'action de l'hydrure de calcium sur l'aniline. La même année la Badische Anilin und Soda Fabrik a pris un brevet (5) pour la préparation du

(1) MERZ et WEITH, *D. ch. G.*, 1872, t. **5**, p. 646; 1873, t. **6**, p. 1514. ARMSTRONG, *D. ch. G.*, 1873, t. **6**, p. 149. ANSCHUTZ et SCHULTZ, *D. ch. G.*, 1876, t. **9**, p. 1398; 1877, t. **10**, p. 1802. GIRARD et CAVENTOU, *Bull. Soc. ch.*, 1877 (2), t. **28**, p. 530.

(2) HOFMANN, *Lieb. Ann.*, 1858, t. **47**, p. 74.

(3) ERDMANN et van SMISSEN, *Lieb. Ann.*, 1908, t. **361**, p. 32.

(4) *D. R. P.*, 283597.

(5) *D. R. P.*, 287601.

magnésium- et de l'aluminium-aniline, par chauffage de cette base avec du magnésium ou de l'aluminium en présence des sels des métaux lourds. D'après les courtes indications du brevet, il est difficile de se rendre compte de la marche de la réaction ainsi que du caractère des produits formés.

En faisant réagir le zinc-éthyle sur l'aniline, Frankland (1) a observé, en 1857, qu'il se produit un dégagement d'éthane et que l'un des atomes d'hydrogène de l'aniline est remplacé par le zinc. L'eau décompose violemment le produit formé.

D'une façon générale, tous les dérivés métalliques de l'aniline sont décomposés par l'eau. Seul le dérivé mercuriel $C^6H^5N.Hg$ semble faire exception. Ce corps a été, en effet, obtenu par Pesci, en faisant réagir l'aniline sur une solution aqueuse de $HgCl^2$.

Parmi les dérivés métalliques de l'aniline, décomposables par l'eau, il convient de citer l'iodure d'aniline-magnésium : $C^6H^6.MgI$, obtenu par Meunier (2) en faisant agir sur l'aniline, l'iodure d'éthyl-magnésium. Ce produit a fait l'objet de recherches détaillées de la part de Bodroux (3) et de Houben (4).

Les propriétés de ces composés et les modes de leur préparation invoquent aussitôt l'idée d'une profonde analogie qui existe entre l'aniline et l'ammoniaque, avec cette différence que les dérivés métalliques de la première sont plus stables et possèdent des propriétés basiques plus prononcées. En réagissant sur l'amidure de sodium, l'aniline est en effet capable de déplacer l'ammoniaque de sa combinaison avec le métal.

Comme la plupart des amidures métalliques peuvent être obtenus par action de l'ammoniaque sur les métaux correspondants aux températures élevées, on pouvait s'attendre à ce que l'aniline se comporte de la même manière et qu'elle réagisse même plus facilement, étant donné son caractère acide plus prononcé.

Les cas du sodium, du potassium et du calcium viennent confirmer cette prévision. Toutefois, les chercheurs qui ont étudié ces réactions les ont effectuées sous pression, ce qui présente évidemment certains inconvénients.

J'ai essayé d'obtenir le magnésium-aniline, en faisant passer les vapeurs d'aniline sur du magnésium-métallique à une température au-dessus de 300° et sous pression ordinaire. L'expérience a montré que l'aniline entre en réaction avec le métal vers 320°, avec dégagement d'hydrogène. Un seul atome d'hydrogène du groupe NH^2 est remplacé par le métal, de sorte que la réaction s'effectue d'après l'équation :

$$2C^6H5.NH^2 + Mg \longrightarrow (C^6H^5.NH)^2Mg + H^2$$

(1) *Phil. Magaz.* 57, t. 15, p. 149.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1903 (3), t. 29, p. 314.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1905 (3), t. 33, p. 831; 1906, t. 35, p. 519.
(4) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 3978.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Action de l'aniline sur le magnésium.

On introduit le magnésium en poudre, en couche pas trop épaisse, dans un tube en verre ou en porcelaine, légèrement incliné et placé à l'intérieur d'un four électrique, dont on mesure la température à l'aide d'un thermomètre de Le Chatelier. On chasse l'air de l'appareil à l'aide d'un courant d'hydrogène et on fait arriver goutte à goutte l'aniline. La base non combinée est condensée à l'aide d'un serpentin, relié à un récipient et à un flacon-laveur qui sert pour contrôler la vitesse de dégagement de l'hydrogène.

La réaction commence déjà vers 320° et s'effectue normalement à 370-380°. Au-dessus de 420° on observe la formation de produits de décomposition. En laissant le produit refroidir à l'abri de l'air, on obtient une poudre jaune clair, contenant des traces de magnésium métallique non combiné. Le produit est très instable à l'air : il commence à brunir déjà au bout de quelques minutes et se transforme rapidement en une masse noire. Projeté dans l'eau, il se décompose violemment en régénérant de l'aniline. Étant donnée l'instabilité du produit à l'air et l'impossibilité de le purifier, son analyse a été faite par voie indirecte, en mesurant le volume de l'hydrogène dégagé, par rapport à l'aniline entrée en réaction. J'ai déterminé au préalable la quantité d'aniline perdue par suite de l'adhérence aux parois du récipient et par entraînement par le courant d'hydrogène. Cette perte est assez constante; elle est égale à environ 1, 2gr. (± 0,2 gr.).

Essai 1.

Température : 400-410°.
Aniline employée : 20,0 gr.
Aniline récupérée : 1,8 gr.
Aniline perdue : 1,2 gr.
Aniline entrée en réaction : 17,0 gr. (± 0,2 gr.).
Hydrogène dégagé : 2250 cc. (recueilli sur l'eau à 16°5 et 742 mm. soit 2020 cc. de H^2 sec à 0° et 760 mm.).
Calculé pour la réaction $2C^6H^5NH^2 + Mg = (C^6H^5NH)^2Mg + H^2$: 2050 cc. H^2.

Essai 2.

Température : 380-390°.
Aniline employée : 25,0 gr.
Aniline récupérée : 5,3 gr.
Aniline perdue : 1,2 gr.
Aniline entrée en réaction : 18,5 gr.
Hydrogène dégagé : 2400 cc. (humide; à 20° et 746 mm.) soit 2140 cc. H^2 à 0° et 760 mm.
Calculé : 2228 cc. H^2.

Le produit obtenu présente, aussi bien par sa composition que par ses réactions, de nombreuses analogies avec le zinc-aniline ainsi qu'avec l'iodure d'aniline-magnésium de Meunier.

L'action des divers réactifs sur ce composé a été effectuée dans le tube même ayant servi à sa préparation, afin d'éviter le contact de l'air.

En faisant passer sur ce produit, chauffé à 200°, des vapeurs d'acétate d'éthyle, on obtient de l'acétanilide, identifiée par son P. F. 112°.

Le magnésium-aniline se comporte, par conséquent, dans cette réaction, d'une manière tout à fait analogue à l'iodure de magnésium-aniline, qui donne avec les éthers-sels de la série grasse des dérivés acylés (1).

Si on fait passer sur le magnésium-aniline, chauffé à 100°, un courant d'air sec, il se produit une oxydation profonde; je n'ai réussi à isoler qu'une petite quantité d'azobenzène (P. F. 68°). Si on remplace l'air par l'oxygène pur et sec, la réaction est accompagnée d'explosions et de projection d'une partie de la substance en dehors du tube; dans ce cas je n'ai réussi à isoler aucun produit défini.

Les vapeurs d'alcool décomposent le magnésien, chauffé à 110-140°, avec régénération d'aniline. J'ai également étudié l'action de l'acide carbonique sur le magnésium-aniline; il se comporte dans ce cas d'une façon analogue au calcium-aniline (2) et à l'iodure de magnésium-aniline (3).

A 180° on observe une absorption énergique du gaz carbonique avec formation d'un produit gris clair, stable à l'air et ne se décomposant pas sous l'action de l'eau. Traité par un acide minéral, il dégage énergiquement du gaz carbonique et régénère l'aniline. Ces propriétés montrent que le produit formé est le phénylcarbamate de magnésium et que l'acide carbonique se fixe exclusivement à l'azote : $(C^6H^5NH)^2Mg + 2\,CO^2 = (C^6H^5.NH.COO)^2Mg$.

En chauffant ce sel à 250-270°, on constate une décomposition avec dégagement de gaz carbonique; si on continue le chauffage, il distille une huile, qui se prend, par refroidissement, en une masse cristalline. Recristallisé dans l'alcool, ce corps fond à 238-239° et bout à 260°. Ces constantes concordent avec celles de la diphénylurée symétrique. La décomposition peut être exprimée par équation suivante :

$$(C^6H^5NH.COO)^2Mg = MgO + CO^2 + (C^6H^5NH)^2CO$$

C'est avec un résultat négatif que j'ai cherché dans les produits de cette réaction les acides anthranilique et *p*-amino-benzoïque, en essayant de les mettre en évidence à l'aide de leurs sels de cuivre difficilement solubles.

Houben a constaté que, dans l'action de l'acide carbonique sur les dérivés iodomagnésiens des amines aromatiques primaires, il n'y a jamais de migration du groupe carboxyle dans le noyau. L'aniline se comporte, par conséquent, d'une façon différente de

(1) Bodroux, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 831.
(2) Erdmann et Smissen, *Lieb. Ann.*, t. 361, p. 32.
(3) Houben, *D. ch. G.*, t. 42, p. 3729.

celle du phénol, avec lequel cette réaction a lieu (1). Si on fait passer un courant d'acide carbonique sur l'iodophénolate de magnésium, l'addition se fait partiellement avec formation de sels d'acides-phénols.

Ce n'est que dans le cas des amines secondaires que Houben a pu constater une migration de l'azote dans le noyau; cette réaction s'effectue par un chauffage prolongé avec de la diméthylaniline.

Il serait intéressant d'essayer de réaliser avec le magnésium-aniline une réaction analogue.

Laboratoire de Chimie Analytique et Organique
de l'Université de Moscou.

N° 130. — Résumé de recherches sur la nitration des dérivés des p- et m-aminophénols; par **M. Frédéric REVERDIN.**

(28.6.1924.)

Les nombreuses recherches que j'ai faites, avec divers collaborateurs, sur la nitration de certains dérivés du *p*-aminophénol ont eu pour but d'examiner comment ils se comportaient dans cette réaction.

Il s'agissait en particulier d'établir, si possible, quelques nouvelles règles à ce sujet, de confirmer celles que l'on connaît déjà et d'apporter quelques éléments nouveaux dans ce domaine si important de la chimie aromatique.

Les observations, plus spécialement expérimentales, faites au cours de ces recherches, entreprises il y a déjà bien des années, étant disséminées dans un grand nombre de mémoires, mon intention en les résumant dans les lignes qui vont suivre est d'en extraire les indications qui peuvent être utiles et de tirer, si possible, quelques conclusions de ces travaux.

Voici d'abord, afin de faciliter les recherches bibliographiques, la liste des publications sur ce sujet, avec la mention de mes collaborateurs que je tiens à remercier à cette place de leur aide précieuse.

1. Avec A. Dresel. Sur les dérivés mononitrés du *p*-aminophénol. *A.*, t. **18**, p. 433 (1904); résumés : *Bl.* (3), t. **31**, p. 1269 (1904); *B.*, t. **37**, p. 4452 (1904).
2. Avec *le même*. Sur quelques dérivés dinitrés du *p*-aminophénol. *A.*, t. **19**, p. 353 (1905); *Bl.* (3), t. **33**, p. 561 (1905); *B.*, t. **38**, p. 1593 (1905).
3. Avec E. Delétra. Sur la nitration du monobenzoyl- et du dibenzoyl-*p*-aminophénol. *A.*, t. **21**, p. 289 (1906); *Bl.* (3), t. **35**, p. 305 (1906); *B.*, t. **39**, p. 125 (1906).
4. Avec A. Bucky, Nitration de l'acide acet-*p*-aminophénoxyacétique, du diacétyl-aminophénol et de la *p*-anisidine. *A.*, t. **22**, p. 124 (1906); *Bl.* (3), t. **35**, p. 1099 (1906); *B.*, t. **39**, p. 2679 (1906).
5. Avec L. Cuisinier. Nitration de l'O-acétyl-4-N-benzoyl- et de

(1) Oddo et Mameli, *Gazz. chim. ital.*, t. **41**, p. 255.

l'O-benzoyl-4-N-acétylaminophénol. *A.*, **22**, p. 449 (1906); *Bl.* (3) t. **35**, p. 1255 (1906); *B.*, t. **39**, p. 3793 (1906).
6. Avec F. Dinner. Nitration de quelques dérivés du *p*-aminophénol. *A.*, t. **24**, p. 77 (1907); *Bl.* (4), t. **1**, 624 (1907): *B.*. t. **40**, p. 2848 (1907).
7. Nitration de quelques dérivés du *p*-aminophénol. *A.*, t. **27**, p. 383 (1909); extrait : *B.*, t. **42**, p. 1523 (1909).
8. Même titre, *suite*. *A.*, t. **28**, p. 439 (1909); *B.*, t. **42**, p. 4109 (1909).
9. Sur une trinitro-*p*-anisidine. *A.*, t. **29**, p. 476 (1910); *B.*, t. **43**, p. 1849 (1910).
10. Avec R. Meldola. The products of diazotation of the trinitro-*p*-anisidine. *Trans. of Chem. Soc.*, t. **97**, p. 1201 (1910).
11. Avec A. de Luc. Nitration comparative de quelques amines aromatiques. *A.*, t. **31**, p. 46 (1911); *B.*, t. **43**, p. 3460 (1911).
12. Nitration des trois nitrobenzoyl-*p*-anisidines isomères. *A.*. t. **32**, p. 121 (1911); *B.*, t. **44**, p. 2362 (1911).
13. Avec A. de Luc. Nitration des dérivés acylés de la *p*-anisidine. *A.*, t. **33**, p. 216 (1912); *B.*, t. **45**, p. 319 (1912).
14. Sur les deux trinitro-*p*-anisidines isomères et sur une trinitro-*p*-phénétidine. *A.*, t. **34**, p. 330 (1912).
15. Avec L. Fürstenberg. Sur les dérivés nitrés de la *p*-phénétidine. *A.*, t. **35**, p. 591 (1913); *Bl.* (4), t. **13**, p. 671 (1913); *Journ. f. pract. Chemie*, t. **88**, p. 318.
16. Avec R. Meldola. Sur la constitution des trinitro-*p*-aminophénois et des trinitro-*p*-anisidines. *A.*, t. **36**, p. 413 (1913); *Bl.* (4), t. **14**, p. 981 (1913); *Trans. of Chem. Soc.*, t. **103**, p. 1484 (1913); *Journ. f. pract. Chemie*, t. **88**, p. 785 (1913).
17. Avec H. P. A. Roethlisberger. Réaction de quelques dérivés nitrés de la *p*-phénétidine. *A.*, t. **39**, p. 31 (1922 supplément).
18. Avec *le même*. Sur les dérivés nitrés de la *p*-phénétidine. *Helv.*, t. **5**, p. 300 (1922).
19. Sur la chloracétyl-*p*-anisidine et ses dérivés nitrés. *Helv.*, t. **6**, p. 87 (1923).
20. Action de la lessive de potasse sur la chloracétyl-*p*-anisidine. *Helv.*, t. **6**, p. 123 (1923).
21. Sur l'*o*-nitro-toluène-*p*-sulfonyl-*p*-anisidine et ses produits de nitration. *Helv.*, t. **7**, p. 567 (1924).

A = Archives des sciences physiques et naturelles de Genève.
Bl = Bulletin de la Société chimique de France.
B = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Helv. = Helvetica chimica Acta.

Thèses faites sous ma direction :
1. L. Fürstenberg. Sur les dérivés nitrés de la *p*-phénétidine. Genève. Imprimerie E. Chaulmontet. 1913.
2. P. H. A. Roethlisberger. Contribution à la connaissance des dérivés nitrés de la *p*-phénétidine. Genève. Berne. Imprimerie Büchler et Cie. 1922.

J'ai débuté dans mes recherches par l'étude de la nitration des dérivés du *p*-aminophénol dans lesquels le groupe NH^2 seul était

protégé par le résidu acylé « benzoyle », puis de ceux renfermant en OH et en NH^2 des résidus acylés ou même le résidu alcoyle CH^3, semblables pour les deux groupes ou au contraire différents, les uns et les autres étant dans ce cas, réciproquement et alternativement introduits dans le groupe OH ou dans le groupe NH^2.

OH⟨ ⟩NH (Ac.) et (Ac.) O⟨ ⟩NH (Ac. ou CH^3)

Les résidus envisagés dans cette première partie de mes recherches ont été : le *méthyle*, l'*acétyle*, l'*oxyacétyle*, le *benzoyle* et le *toluène-sulfonyle*.

J'ai porté ensuite mes investigations sur les dérivés acylés de la *p*-anisidine et de la *p*-phénétidine, dans lesquels l' « amino » était protégé par les mêmes résidus acyles et en outre par le *chloracétyle*, les *o-m-* et *p-nitrobenzoyles* et l'*o-nitro-toluène-p-sulfonyle*.

CH^3.O⟨ ⟩NH (Ac. ou CH^3) et C^2H^5O⟨ ⟩NH (Ac. ou CH^3)

Dans ce résumé je chercherai à grouper les observations faites pendant mes recherches :

1° Sur l'influence quant à la nitration de la nature ou de la position du groupe « acyle » dans les combinaisons étudiées, soit sur les conditions de la nitration en vue de la préparation des dérivés mono-, di- et trinitrés.

2° Sur l'introduction du groupe « nitro » dans l'acyle.

3° Sur la saponification des dérivés nitrés.

4° Sur les réactions des combinaisons nitrées de la *p*-anisidine, de la *p*-phénétidine et de leurs dérivés acylés.

1° *Conditions de la nitration.*

Les essais de nitration ont été opérés avec des acides nitriques de diverses concentrations, employés seuls, ou en présence d'acide sulfurique, d'acide acétique ou dans quelques cas isolés d'anhydride acétique.

D'une manière tout à fait générale, j'ai constaté que lorsqu'on cherche à introduire dans la molécule de composés, qui diffèrent souvent fort peu les uns des autres, un ou plusieurs groupes « nitro », il faut, la plupart du temps, modifier les conditions de la nitration telles que la température, la densité de l'acide nitrique, la nature des dissolvants, ainsi que la manière de faire réagir l'acide; les résultats peuvent être différents, par exemple suivant que l'on introduit l'acide nitrique sur la substance à nitrer, dans une solution de celle-ci, ou vice versa; la durée du contact joue aussi un rôle.

On ne peut donc pas indiquer une méthode générale pour la nitration des dérivés acylés du *p*-aminophénol, de la *p*-anisidine et de la *p*-phénétidine; il est nécessaire, dans chaque cas particulier, de soumettre le produit à nitrer à quelques essais préliminaires avant de procéder à la préparation en plus grande quantité de tels ou tels des dérivés que l'on a en vue.

Dérivés mononitrés. — J'ai constaté en premier lieu (1) que contrairement aux indications de Hübner, Morse et Güssefeld (*Liebig's Annalen*, t. **210**, p. 378), l'acide nitrique de D = 1.5 décompose déjà à 30° le *p*-benzoylaminophénol avec lequel les auteurs avaient cru, en opérant jusqu'à 80°, obtenir un dérivé mononitré; ils avaient eu, selon toute probabilité, entre les mains pour cette nitration un dérivé dibenzoylé, soit benzoylé dans chacun des groupes OH et NH^2. C'est cette première observation qui m'a engagé à opérer les nitrations dans la série du *p*-aminophénol avec des dérivés dont les deux groupes en question étaient protégés.

Cependant il faut noter que lorsqu'on opère la nitration en solution sulfurique par un mélange des acides sulfurique et nitrique à basse température au début, puis en la laissant monter quelque peu (dans certains cas jusqu'à 40°) on peut travailler avec des dérivés dans lesquels le groupe OH n'est pas protégé auparavant, on obtient alors plutôt des dérivés dinitrés. Il est très possible que dans ces conditions le groupe OH soit protégé par le résidu de l'acide sulfurique qui y serait fixé d'une manière peu stable et que ce cas de nitration soit analogue à celui des acétyl-*p*-anisidine et phénétidine pour la formation d'un dérivé mononitré en 2 dont il sera question plus loin.

C'est ce procédé qui a été employé par Léopold Cassella et C° (Brevet français du 2 novembre 1903, n° 339142) pour la nitration du *p*-acétylamino-phénol et par moi-même avec Dresel (3) pour celle du *p*-benzoylamino-phénol. Dans ces deux cas les groupes « nitro » entrent en position ortho relativement à l'hydroxyle.

L'acide nitrique de D = 1.4 à 1.5, employé seul et à basse température, fournit généralement avec les dérivés acylés du *p*-aminophénol le dérivé mononitré en 3, il en est de même en opérant en solution acétique ou quelquefois en solution sulfurique au moyen du mélange des acides sulfurique et nitrique, mais dans la plus grande partie des cas, il se forme toujours, comme produits secondaires de la réaction, des isomères dinitrés.

Les dérivés mononitrés en 3 des acyl-*p*-anisidines et *p*-phénétidines se préparent en général le plus facilement en opérant en solution acétique à froid ou à température modérée ou en opérant au contraire à chaud en solution alcoolique, ainsi qu'avec de l'acide nitrique de faible concentration; j'ai, en effet, antérieurement aux recherches que je résume ici (A. (4), t. **2**, p. 558 (1896) employé pour la préparation de la nitro-3-*p*-acétanisidine un acide nitrique à 11 0/0 en chauffant à l'ébullition. Si l'on fait en revanche réagir sur la solution sulfurique des dérivés acétylés, par ex. de la *p*-anisidine ou de la *p*-phénétidine, un mélange à parties égales d'acide nitrique de D = 1.34 (53 0/0 HNO^3) et d'acide sulfurique concentré, à la température de 5°, il se forme le dérivé mononitré en position 2 (Brevet allemand de Meister Lucius et Brüning du 17.4.1898, n° 101778. — Friedländer, t. **5**, p. 68) que j'ai aussi quelquefois, mais

N. B. — Les chiffres entre parenthèses se rapportent à la liste des publications données au début.

rarement, isolé en petite quantité des préparations du dérivé mononitré en 3.

Voici quelques *exemples de nitration des dérivés diacylés* par les différents procédés :

$$\text{(Ac.) O}\!\left\langle\begin{matrix}NO^2\\ \bigcirc\end{matrix}\right\rangle\text{NH (Ac.)} \quad \text{et} \quad \text{(Ac.) O}\!\left\langle\begin{matrix}NO^2\\ \bigcirc\end{matrix}\right\rangle\text{NH (Ac.)}$$

Avec l'acide nitrique seul. — Pour préparer le mononitro-3-diacétylaminophénol. (1), on introduit peu à peu celui-ci réduit en poudre fine dans 2 à 3 parties d'acide nitrique de D = 1.5, refroidi dans un mélange de glace et de sel; après avoir laissé quelque temps en contact, ou coule sur glace, on filtre et on lave.

Le mononitro-3-dibenzoylaminophénol (1) a été obtenu de même en nitrant de 0° à + 10° avec de l'acide nitrique de D = 1.48.

L'acide N-benzoylamino-phène-O-oxyacétique (8) donne le dérivé mononitré en 3 en introduisant 1 partie du produit de départ dans 5 parties d'acide nitrique de D = 1.4, la température monte sans qu'il y ait dissolution complète à 30° environ et lorsqu'on chauffe légèrement jusque vers 40° la masse se concrète; eu ajoutant de l'eau elle se résout en un joli précipité jaune orange que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique.

En solution sulfurique. — L'O-toluènesulfonyl-N-acétylaminophénol (6) est dissous dans l'acide sulfurique concentré à froid, puis on ajoute peu à peu dans cette solution un mélange de 45 parties d'acide nitrique de D = 1,4 et 55 parties d'acide sulfurique concentré, eu maintenant la température au-dessous de 0° ; il se forme le dérivé nitré en 3 et il entre en même temps un groupe « nitro » dans le résidu toluènesulfonyle.

En solution acétique. — En nitrant avec le mélange sulfonitrique (6), mais en solution d'anhydride acétique au lieu d'acide sulfurique, il se forme également le dérivé mononitré en 3, mais sans introduction de groupe « nitro » dans le résidu acyle.

L'acide N-toluènesulfonyl-amino-phène-O-oxyacétique (8) dissous dans 10 parties d'acide acétique est additionné peu à peu de 3 à 5 parties d'acide nitrique de D = 1.4, puis on fait monter la température en chauffant jusqu'à 50° avant de couler; il se forme le dérivé mononitré en 3.

Nitration des acyl-p-anisidines et p-phénétidines.

$$\text{(R)O}\!\left\langle\begin{matrix}NO^2\\ \bigcirc\end{matrix}\right\rangle\text{NH (Ac.)} \quad \text{et} \quad \text{(R)O}\!\left\langle\begin{matrix}NO^2\\ \bigcirc\end{matrix}\right\rangle\text{NH (Ac.)}$$

En solution acétique. — En introduisant peu à peu 5 parties d'acide nitrique de D = 1.4 dans la solution refroidie de 1 partie de toluènesulfonyl-*p*-anisidine (7) dans 10 parties d'acide acétique cristallisable de telle manière que la température pendant l'introduction

soit maintenue entre + 10° et 22°, on obtient le dérivé mononitré en 3.

Si l'on ajoute peu à peu dans une solution refroidie de chloracétyl-*p*-anisidine (19) dans 10 parties d'acide acétique, dans l'espace de 10 à 15 minutes, 1 1/2 partie d'acide nitrique de D = 1.52, de manière que la température reste autour de 10°, que l'on abandonne quelques minutes à la température ordinaire et que l'on chauffe à 25-30°, il se forme le dérivé mononitré en 3.

La mononitro-3-*o*-nitrotoluène-*p*-sulfonyl-*p*-anisidine (21) a été préparée en dissolvant 2 parties de nitrotoluène-*p*-sulfonyl-*p*-anisidine dans 20 cc. d'acide acétique, puis refroidissant dans un mélange réfrigérant, en remuant de manière à obtenir un produit pâteux bien homogène; la température étant à 8° on ajoute d'un seul coup 6 cc. d'acide nitrique de D = 1.38, la température baisse à 0° et même au-dessous, le produit se dissout au début et laisse peu à peu déposer des flocons jaunes et fins, on remue et on abandonne environ 1/2 heure dans le mélange réfrigérant, puis on filtre sur laine de verre, on lave avec un peu d'acide nitrique faible, puis avec de l'acide acétique à 50 0/0 et de l'eau et on sèche.

En solution alcoolique. — On dissout 29 gr. de toluène-*p*-sulfonyl-*p*-phénétidine dans 80 cc. d'alcool et 66 gr. d'acide nitrique de D = 1.185 (22°,5 Bé) et on chauffe à ébullition au bain-marie, il se dépose pendant la réaction qui est complètement terminée après 10 heures, le dérivé nitré en 3 sous forme cristalline (Brevet allemand de A. G. für Anilin-fabrikation in Berlin, du 27 août 1904, n° 164130. Friedländer, t. **8**, p. 107; et Thèse 1).

Voir ci-dessus pour la préparation des dérivés mononitrés en 2 (Brevet 101778; Friedländer. t. **5**, p. 68).

Dérivés dinitrés. — Les mêmes procédés, avec quelques variations dans les conditions de la température et de la durée de la réaction, ont été employés pour la préparation des dérivés dinitrés, ce sont ceux qui se forment le plus facilement; si pour les dérivés mononitrés, celui dont le groupe « nitro » est en position 3, se forme de préférence avec n'importe quel produit de départ, dans le cas des dérivés dinitrés on constate la production de tous les isomères. Les dérivés dinitrés en 2-3 et en 3-5 se forment plus fréquemment que les dérivés en 2-6 et en 2-5, plus généralement isolés comme produits secondaires. La position des groupes « nitro » dépend non seulement de la nature des « acyles » dans les dérivés diacylés du *p*-aminophénol, ainsi que dans ceux des *p*-anisidine et phénétidine, mais aussi des conditions dans lesquelles la nitration a été opérée.

C'est ainsi que lorsqu'on nitre le diacétyl-*p*-aminophénol (2) en introduisant une partie de ce produit dans cinq parties d'acide nitrique de D = 1.52 ou même plus concentré, en maintenant la température à — 10° il se forme le dérivé dinitré en 3-5, mais (4) si après avoir dissout le dérivé diacylé dans trois parties d'acide sulfurique concentré à — 10°, on ajoute un mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4, sans laisser monter la température au début au-dessus de 5°, puis ensuite ne dépassant pas 15-20°, il se forme l'isomère 2-6.

Le dibenzoyl-*p*-aminophénol se comporte de la même manière

dans les deux cas, à part quelques légères différences dans les conditions de la réaction. Comme c'est ce même dérivé que l'on obtient en partant du *p*-benzoyl-aminophénol, on doit supposer qu'il y a eu saponification du benzoyle fixé à l'hydroxyle dans le second procédé de nitration. En effet, le composé (3) dans lequel l'hydrogène du groupe hydroxyle n'est pas protégé, nitré en solution sulfurique par le mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4, de 7° à 40°, fournit le dinitro-2.6-*p*-benzoyl-aminophénol; il en est de même avec l'acide nitrique seul de D = 1.50 de — 10° à 0° (tandis qu'à 30° il y a déjà décomposition comme je l'ai indiqué plus haut) et entre 20 à 26° avec de l'acide nitrique de D = 1.34.

Production de dérivés dinitrés en 2.3 avec les diacyl-p-aminophénols, les alcoyl-acyl-p-aminophénols, les dérivés acylés des p-anisidine et p-phénétidine.

$$\begin{array}{c} \quad NO^2 \;\; NO^2 \\ \text{(Ac. ou Alc.) O}\langle\;\;\rangle\text{NH (Ac. ou Alc.)} \end{array}$$

Voici ceux de ces produits qui me les ont fourni dans les conditions que j'indiquerai brièvement : l'acide acétaminophénoxy-acétique (2 et 4) avec l'acide nitrique fumant à froid; l'O-benzoyl-N-*p*-méthylaminophénol (7), avec un rendement de 50 0/0 en produit brut, avec l'acide nitrique de D = 1.4 à la température ordinaire; l'O-toluène-sulfonyl-N-*p*-monométhylaminophénol (7) avec un rendede 85 0/0 au moyen de l'acide nitrique de D = 1.4, en solution acétique (avec un acide plus concentré, le rendement est inférieur); la dtacétyl-*p*-anisidine (4) avec de l'acide nitrique refroidi de D = 1.42 (Meldola et Vargas Eyre. *Chem. Soc.*, t. **81**, p. 968, 1902); la chloracétyl-*p*-anisidine (19) avec l'acide nitrique de D = 1.5 de 15 à 45°, en partant du dérivé mononitré en 3, avec un rendement de 95 0/0: la benzoyl-*p*-anisidine (7) au moyen de l'acide nitrique de D = 1.52 à 40° (il y a dans ce cas introduction d'un groupe nitro dans l'acyle) ou avec de l'acide nitrique de D = 1.4 jusqu'à 70 à 80°; l'*o*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine (12) en solution acétique avec de l'acide uitrique de D = 1.52 à 50°; la *m*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine de même à 50-60°, avec un rendement de 78 0/0; la *p*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine de même (12) à 70°, avec un rendement de 70 0/0; la toluène-sulfonyl-*p*-anisidine (7 et 11) en solution acétique, avec l'acide nitrique de D = 1.52, à une température de 20-30° provoquée par l'introduction de l'acide; l'*o*-nitrotoluène-sulfonyl-*p*-anisidine (13 et 21) au moyen de l'acide nitrique de D = 1.52 entre — 5° et + 10°, en même temps que du dérivé dinitré en 2-5 ou en solution gelée d'acide acétique de 0° à 6°, avec un rendement de 80 0/0; la toluène-sulfonyl-*p*-phénétidine (15) en solution acétique au moyen de l'acide nitrique de D = 1.52 de 25 30° ou avec de l'acide nitrique de D = 1.4 ou avec de l'acide nitrique de D = 1.48 de — 12° à 18° avec un rendement de 79 à 84 0/0.

Dérivés dinitrés en 2-5.

$$\text{(Ac. ou Alc.) O}-C_6H_2(NO_2)_2-\text{NH (Ac. ou Alc.)}$$

Ces dérivés, sauf dans quelques cas, ont été principalement isolés comme produits secondaires de la réaction; je les ai obtenus avec les combinaisons suivantes : acide *p*-acétaminophénoxy-acétique (4) en solution sulfurique avec le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique de D = 1.4, à basse température au début, puis jusqu'à 40°; acide *p*-benzoyl-aminophénoxyacétique (8) comme ci-dessus vers 40°; il y a dans ce cas introduction d'un groupe « nitro » dans le benzoyle; *p*-acétanisidine (4) comme ci-dessus de 5° à 35°, produit secondaire se formant en même temps que le dérivé dinitré en 2-6 et la base correspondante, qui est produite par saponification pendant la réaction; mononitro-3-chloracétyl-*p*-anisidine (19) avec de l'acide nitrique de D = 1.52 de 15° à 20° et même 45°, comme produit secondaire en même temps que le dérivé dinitré en 2-3, produit principal; nitrobenzènesulfonyl-*p*-anisidine (13) avec l'acide nitrique de D = 1.38 à 36°, comme produit principal; avec l'acide nitrique de D = 1.52 de 0° à 5° en même temps que quantité égale de dérivé trinitré en 2-3-5; *o*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine (12) en solution acétique avec de l'acide nitrique de D = 1.52 à 50°, comme produit secondaire; les dérivés *m*- et *p*-nitrobenzoylés en fournissent peut-être aussi sans que cela ait pu être vérifié d'une manière certaine; *o*-nitrotoluènesulfonyl-*p*-anisidine (13 et 21) avec l'acide nitrique de D = 1.52 de — 5° à + 10° ou en solution acétique avec l'acide nitrique de même D, en même temps que le dérivé mononitré en 3 et les dinitrés en 2-3 et 3-5; toluènesulfonyl-*p*-phénétidine (18) avec l'acide nitrique de D = 1.48 de — 15° à 18°, comme produit secondaire à côté du dérivé dinitré en 2-3, produit principal.

Dérivés dinitrés en 2-6.

$$\text{(Ac. ou Alc.) O}-C_6H_2(NO_2)_2-\text{NH (Ac. ou Alc.)}$$

Ces dérivés ont été isolés le moins fréquemment; on a cependant pu constater leur formation dans la nitration des combinaisons suivantes : le *p*-benzoylaminophénol (3) en solution sulfurique avec le mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4, refroidi au début, puis jusqu'à 40°; le O-benzoyl-N-benzoylaminophénol (3) comme ci-dessus de 7 à 14° au début, puis jusqu'à 60°; l'O-benzoyl-N-acétylaminophénol et l'O-acétyl-N-benzoylaminophénol (5) en solution sulfurique avec le mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4, à froid, puis à 17° pour le premier et 40° pour le second, comme produit secondaire; la *p*-acétanisidine (4) en solution sulfurique avec le mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4

de 5° à 35° comme produit secondaire en même temps que le dérivé dinitré en 2-5 et la base correspondante, formée dans la réaction par saponification.

Dérivés dinitrés en 3.5.

$$\text{(Ac. ou Aic.) O}\langle\ \underset{NO^2}{\overset{NO^2}{\bigcirc}}\ \rangle\text{NH (Ac. ou Aic.)}$$

La formation de ces dérivés que l'on rencontre plus fréquemment dans les produits de la nitration a été constatée avec les composés suivants : le diacétyl-*p*-aminophénol (2) avec l'acide nitrique de D = 1.52 à — 10° ; le dibenzoyl-*p*-aminophénol (1 et 3) avec l'acide nitrique de D = 1.52 sans dépasser 25° au début, puis à 60°, comme produit principal et avec introduction d'un groupe « nitro » dans chacun des benzoyles ; de même en suspension dans l'anhydride acétique avec le mélange des acides sulfurique et nitrique de 6 à 11° ; l'acide *p*-acétamino-phénoxyacétique (4) en solution sulfurique avec le mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4 et 1.52, à basse température au début, puis jusqu'à 40° ; l'O-acétyl-N-toluène-sulfonyl-*p*-aminophénol (6) avec l'acide nitrique de D = 1.52 de 0 à 10° ; les acides O-toluènesulfonyl et O-benzoyl-N.*p*-aminophénoxyacétiques (très probablement) (8) avec l'acide nitrique de D = 1.4 jusqu'à 60-70° pour le premier et à 20° pour le second ; l'O-benzoyl-N-toluènesulfonyl-*p*-aminophénol (6) comme le dérivé O-acétylé correspondant, avec introduction d'un groupe « nitro » dans chacun des acyles ; la nitrobenzènesulfonyl-*p*-anisidine (13) avec l'acide nitrique de D = 1.38, jusqu'à 62°, comme produit secondaire en même temps que le dérivé dinitré en 2.5 ; de même en suspension acétique à 70° comme produit principal ; la nitrosulfonyl-*p*-anisidine (13 et 21) avec l'acide nitrique de D = 1.38 jusqu'à 62° ou en solution acétique de 8 à 17°, comme produit principal ; la nitro-toluène-sulfonyl-*p*-phénétidine (15) comme ci-dessus jusqu'à 50° ou en gelée acétique par l'acide nitrique de D. = 1.52 vers 0° (inédit).

Dérivés trinitrés en 2.3.5.

$$\text{(Ac. ou Aic.) O}\langle\ \underset{NO^2}{\overset{NO^2\ \ NO^2}{\bigcirc}}\ \rangle\text{NH (Ac. ou Aic.)}$$

C'est lors de mes recherches sur la nitration de quelques dérivés du *p*-aminophénol (7) que j'ai constaté pour la première fois la formation d'un dérivé trinitré qui m'a conduit à la découverte d'une nouvelle trinitro-anisidine ; celle-ci a été considérée à tort dans un certain nombre de mes mémoires comme étant un dérivé 2.3 6, jusqu'au moment où sa constitution comme trinitro-2.3.5-*p*-anisidine a été établie d'une manière certaine et définitive (16). J'ai donc obtenu en premier lieu (7), en faisant réagir l'acide nitrique de

D = 1.52 sur la monobenzoyl-*p*-anisidine en solution dans l'anhydride acétique et en ne dépassant pas 50°, de la trinitro-2.3.5-benzoyl-*p*-anisidine en petite quantité en même temps que le dérivé dinitré en 2.3 et de la dinitro-2.3-nitrobenzoyl-*p*-anisidine; je l'ai obtenue ensuite en nitrant de nouveau le dérivé dinitré en 2.3 (8 et 9) par l'acide nitrique de D = 1.52 de 5 à 10°, pendant peu de temps; par l'action du même acide à 35-70° sur l'*o*- et la *m*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine (12) avec un rendement de 25 0/0 seulement; (pour ce qui concerne le dérivé *m*-nitrobenzoylé il avait déjà été obtenu (7 et 9) dans la nitration de la monobenzoyl-*p*-anisidine et dans celle de son dérivé dinitré en 2.3); sur la *p*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine à 45-50°, avec un rendement de 40 0/0; en chauffant à feu nu jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs rutilantes la nitrobenzènesulfonyl-*p*-anisidine (13) avec l'acide nitrique de D = 1.38, avec un rendement de 20 0/0 ou avec l'acide nitrique de D = 1.52, de 0 à 5° avec un rendement de 30 0/0, en même temps que le dérivé dinitré en 2.5 et une petite quantité de 2.3; en chauffant à feu nu la nitrotoluènesulfonyl-*p*-anisidine (13) avec l'acide nitrique de D = 1.38, avec un faible rendement ou avec un bon rendement en partant du dérivé dinitré en 2.3 et en opérant à 70-80° (21); par l'action de l'acide nitrique de D = 1.35 à 110-120° sur la dinitro-2.3-toluènesulfonyl-*p*-phénétidine (14, 15 et thèse 1) ou à 40-80° avec un rendement de 60 0/0 de la théorie (18); par l'action du mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.52 sur la solution sulfurique de la dinitro-2.3-chloracétyl-*p*-anisidine (19) à 39° température maximum, avec un rendement ne dépassant pas 40 0/0. Il faut noter que ce dérivé dinitré se comporte très différemment des autres à la nitration subséquente, car les acides de D = 1.19, 1.39 et 1.52 le saponifient partiellement ou le laissent inattaqué.

Dérivés trinitrés en 2.3.6.

$$\begin{array}{c} NO^2 \quad NO^2 \\ (\text{Ac. ou Alc.})\,O\langle\bigcirc\rangle NH\,(\text{Ac. ou Alc.}) \\ NO^2 \end{array}$$

Le trinitro-2.3.6-acétylaminophénol a été obtenu par R. Meldola (*Journ. chem. Soc. Trans.*, t. **89**, p. 1935; 1906) en nitrant avec les acides sulfurique et nitrique de D = 1.52 le nitro-3-diacétyl-*p*-aminophénol ou en nitrant à froid, avec un mélange à parties égales de ces mêmes acides, le diacétyl-*p*-aminophénol ou enfin en partant du nitro-3-acétyl-*p*-aminophénol par l'action de l'acide nitrique de = 1.52 à 0° (Meldola et Hay *(Journ. chem. Soc.*, t. **95**, p. 1378, 1909).

Le produit obtenu a donné par saponification le trinitro-2.3.6-*p*-aminophénol.

La trinitro-2.3.6-*p*-anisidine a été préparée par méthylation du sel d'argent du trinitro-acétyl-aminophénol, puis saponification sulfurique du dérivé ainsi obtenu (Meldola et Kuntzen, *Journ. chem. Soc. Trans.*, t. **97**, p. 444; 1910).

Ces dérivés avaient été considérés par erreur dans les mémoires

ci-dessus comme trinitrés en 2.3.5 et leur constitution véritable n'a été déterminée d'une manière certaine que plus tard (16).

2° *Introduction du groupe « nitro » dans le résidu « acyle ».*

Lors de la nitration des dérivés acylés du *p*-aminophénol et des *p*-anisidine et phénétidine, on a observé à plusieurs reprises que, simultanément à la nitration du noyau, il y avait nitration du résidu acylé; cette observation a été faite avec le benzoyl-acétylaminophénol (5) qui a fourni par ex. le nitrobenzoyl-nitro-3-acétylaminophénol dans la nitration en solution sulfurique par le mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4 à 17°; en traitant le produit brut de la réaction au moyen du carbonate de soude on a trouvé en outre du dinitro-2.6-acétylamiuophénol, par suite de l'élimination du groupe benzoyle, tandis que dans les mêmes conditions l'O-acétyl-N-benzoylaminophénol forme des dérivés dinitrés dans le noyau seulement; le toluènesulfonyl-acétylaminophénol (6) se comporte de même que le dérivé benzoylé correspondant, un groupe « nitro » entrant dans l'acyle; avec le toluènesulfonyl-benzoylaminophénol (6), l'action de l'acide nitrique de D = 1.52 ou du mélange des acides sulfurique et nitrique de D = 1.4 sur la solution sulfurique, donne principalement lieu à la formation du dérivé mononitré dans le noyau et à l'introduction d'un groupe « nitro » dans chacun des acyles; le dibenzoyl-*p*-aminophénol (2) fournit avec l'acide nitrique de D = 1.52 de 25 à 60° du dinitrodibenzoyl-dinitro-*p*-aminophénol; l'introduction d'un groupe « nitro » dans l'acyle aromatique a en outre été observée dans la nitration de la benzoyl-*p*-anisidine (7 et 9), de l'O-benzoyl-méthyl-aminophénol (7), de l'acide benzoylaminophénoxyacétique (8), de l'acide O-benzoyl-aminophénoxyacétique (8), de l'acide toluènesulfonyl-aminophénoxyacétique (8) et de la toluènesulfonyl-*p*-anisidine (14).

En résumé l'introduction d'un groupe « nitro » dans le résidu acylé aromatique des dérivés acylés du *p*-aminophénol et de la *p*-anisidine a été fréquemment observée et, chose à noter, même dans le cas où l'on ne réussit à introduire qu'un seul groupe « nitro » dans le noyau (5). Ce groupe entre en « méta » dans le benzoyle, et en « ortho » relativement à CH^3 dans le toluènesulfonyle ou en « méta » relativement à SO^2.

3° *Saponification.*

La saponification du groupe fixé à l'azote dans les dérivés que j'ai étudiés a aussi donné lieu à quelques observations intéressantes.

Le meilleur procédé de saponification et le plus généralement employé a consisté à traiter les combinaisons en question par l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie, quelquefois par l'acide sulfurique étendu ou par l'acide chlorhydrique, mais cette saponification peut être opérée aussi dans certains cas par le simple contact, à la température ordinaire et pendant un certain temps, avec l'acide sulfurique concentré.

Il y a cependant des exceptions, en ce sens que quelques-uns des composés, décrits dans les mémoires, résistent à l'action de l'acide sulfurique.

Une seconde méthode consistant dans le traitement alcalin au moyen du carbonate de soude, des lessives de soude ou de potasse a été également utilisée.

Je citerai quelques exemples des deux procédés de saponification.

Saponification acide. — Elle a donné de bons résultats avec les dérivés nitrés du monobenzoyl-, des diacétyl- et dibenzoyl-*p*-aminophénols (3,1 et 2), de l'acide *p*-acétamino-phénoxyacétique (4), de l'O-acétyl-N-benzoyl-aminophénol (5), de l'O-benzoyl-N-acétylaminophénol (5), des O-acétyl- ou benzoyl-N-toluènesulfonylaminophénols (6), des O-toluènesulfonyl-N-acétyl- ou benzoylaminophénols (6), des acides O-benzoyl-N-aminophénoxyacétique et N-benzoylaminophénoxyacétique (8), de l'acide N-toluènesulfonyl-aminophénoxyacétique (8), de l'acétyl-*p*-anisidine (4), de la nitrobenzènesulfonyl-*p*-anisidine (13), de la monobenzoyl-*p*-anisidine (7 et 9), de la nitrotoluènesulfonyl-*p*-anisidine (13 et 21) et de la toluènesulfonyl-*p*-phénétidine (14, 15 et 18). Les dérivés nitrés de l'*o*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine sont tous facilement saponifiés, mais parmi ceux des *m*- et *p*-nitrobenzoyl-*p*-anisidines si les dérivés trinitrés le sont facilement, les dérivés mono- et dinitrés le sont en revanche difficilement.

Notons encore que la dinitro-3.5-nitrotoluène-sulfonyl-*p*-phénétidine est saponifiée par H^2SO^4 en chauffant une heure au bain-marie non seulement au groupe lié à N, mais encore à celui qui est en O. J'ai déjà eu du reste l'occasion de constater que le groupe « éthyle » résiste bien moins que le groupe « méthyle » à l'action des saponifiants (Thèse I). Voir *A.* t. **42**, p. 47, 1916.

La saponification sulfurique a par contre échoué, tout au moins pour ce qui concerne le groupe fixé à l'azote, avec les dérivés nitrés des combinaisons suivantes: dérivé dinitré de l'*o*-nitrobenzoylméthylaminophénol (7); dérivés nitrés des acides O-toluènesulfonyl ou benzoyl-aminophénoxyacétiques qui sont saponifiés seulement à l'hydroxyle (8); et avec les dérivés nitrés de la chloracétyl-*p*-anisisidine (19).

Saponification alcaline. — La saponification alcaline provoque suivant les cas l'élimination du groupe acyle fixé à l'azote ou de celui fixé à l'hydroxyle.

L'*o*-acétyl-nitro-3-acétylaminophénol (1) par ex. est saponifié à l'hydroxyle par la lessive de soude ou par l'acide sulfurique concentré à froid et le nitro-3-acétylaminophénol qui en résulte est saponifié à l'azote par la lessive de soude étendue à ébullition, ainsi que par l'acide sulfurique au bain-marie; le dinitro-3.5-O-acétylaminophénol (2) est saponifié à l'hydroxyle, de même que le dérivé correspondant O-benzoylé (5), tandis que l'O-mononitrobenzoyl-nitro-3-N-acétylaminophénol, formé en même temps, est insoluble dans le carbonate de soude (5); enfin les dérivés nitrés de la chloracétyl-*p*-anisidine sont facilement saponifiés à l'azote par la lessive de potasse étendue.

4° *Réactions des combinaisons nitrées de la p-anisidine et de la p-phénétidine ainsi que de leurs dérivés acylés.*

Peu après avoir obtenu la nouvelle trinitro-2.3.5-*p*-anisidine (9 et 10) j'ai constaté qu'un des groupes « nitro » de cette combinaison était susceptible d'être substitué par les résidus des amines et des phénols, tels que NH^2 ; $NH(CH^3)$; $N(CH^3)^2$; $NH.C^6H^5$; OH ; OC^6H^5, etc. Cette réaction a permis de fixer d'une manière définitive la constitution du nouveau dérivé trinitré et en même temps d'établir que c'est le groupe « nitro » de la position 2 qui est mobile. Il en est de même pour le dérivé correspondant de la *p*-phénétidine.

J'ai observé plus tard que les dérivés acylés des combinaisons nitrées des dites bases donnaient lieu aux mêmes réactions (17 et 18), puis que les dérivés nitrés en 2-3 (18) des acyl-*p*-phénétidines (et évidemment des acyl-*p*-anisidines) renfermaient aussi un groupe « nitro » mobile, et que pour ces combinaisons c'est celui de la position 3. Il faut noter à cette occasion que la dinitro-2.3-*p*-phénétidine elle-même ne réagit pas avec les amines et les phénols dans les conditions employées pour la substitution du groupe « nitro » mobile des trinitro-*p*-anisidine et phénétidine; le résidu acyle paraît donc avoir une influence déterminante de cette réaction.

Enfin j'ai observé en outre (18, 19 et 21) que les dérivés trinitrés en 2.3.5 des acyl-*p*-anisidines et phénétidines, forment avec les amines grasses et aromatiques des produits d'addition, mais que l'obtention de ces combinaisons moléculaires ou leur isolement à l'état pur varient suivant la nature du groupe « acyle ». Les dérivés dinitrés en 2.3 ont également donné dans certains cas des produits d'addition (18) et il est probable que les mononitrés (21) en fournissent aussi. Ces recherches seront du reste poursuivies.

On a vu dans les différents chapitres de ce résumé, qui sont à examiner dans leurs détails, quel rôle important est dévolu aux conditions dans lesquelles on opère la nitration des combinaisons de la série « para » que j'ai étudiées jusqu'à présent.

D'une manière générale il me semble résulter de ces recherches que ce sont, bien plutôt ces conditions de la réaction qui déterminent l'entrée du ou des groupes « nitro » dans telle ou telle position de la molécule, que la nature des substituants qu'elle renferme déjà, puisque avec le même genre de produit on a obtenu presque tous les dérivés nitrés prévus par la théorie.

La nature du substituant à l'oxygène ou à l'azote doit cependant dans certains cas avoir une influence prépondérante sur l'orientation des groupes « nitro » et elle en a en tout cas une pour l'introduction du groupe « nitro » dans l'acyle. D'autre part la saponification des résidus fixés à l'oxygène ou à l'azote est influencée par la nature du groupe « acyle » et il y a aussi des différences sensibles à ce point de vue entre les dérivés méthoxylés et éthoxylés, le résidu éthyle pouvant être éliminé de la molécule beaucoup plus facilement que le méthyle (1).

(1) Depuis l'envoi de mon manuscrit, il a paru un intéressant mémoire

Je résumerai également les principaux résultats obtenus dans mes recherches sur la *nitration des dérivés du méta-amino-phénol;* elles n'ont été exécutées du reste qu'avec un nombre restreint de combinaisons et ont été publiées dans les mémoires suivants :

1. Avec K. WIDMER. Nitration des dérivés acylés du *m*-aminophénol et de la *m*-anisidine. *A.*, t. **37**, p. 155 (1914); *B.*, t. **46**, p. 4066 (1913).
2. Sur la *m*-anisidine et sur la diméthyl-*m*-anisidine. *A.*, t. **37**, p. 423 (1914); *B.*, t. **47**, p. 1537 (1914).
3. Nitrierung der acylderivate des *m*-aminophénols (Berichtigung). *B.*, t. **47**, p. 2216 (1914).
4. Avec A. DE LUC. Action de la potasse sur la nitramine de la dinitro-4.6-monométhyl-3-anisidine. *A.*, t. **38**, p. 410 (1914); *B.*, t. **48**, p. 56 (1915).
5. Nitration de la diméthyl-*m*-phéuétidine. *A.*, t. **40**, p. 15 (1915); *Bl.*, t. **17**, p. 190 (1915).
6. Nitration de la diéthyl-*m*-phénétidine. *A.*, t. **40**, p. 106 (1915); *Bl.* (4), t. **17**, p. 278 (1915).
7. Avec LOKIETEK. Sur la *m*-phénétidine et quelques-uns de ses dérivés. *A.*, t. **41**, p. 48 (1916); *Bl.* (4), t. **17**, p. 406 (1915).
8. Avec *le même*. Même titre, suite. *A.*, t. **42**, p. 47 (1916); *Bl.* (4), t. **19**, p. 252 (1916).

Thèses:

1. K. WIDMER. Sur la nitration du *m*-aminophénol et de son éther méthylique. Grenoble. Bâle. Imprimerie F. Reinhardt, 1914.
2. J. LOKIETEK. Sur la *m*-phénétidine et ses dérivés. Nitration de l'acétyl-*m*-phénétidine et de l'acétyl-*m*-aminophénol. Grenoble. Genève. Imprimerie J. Studer, 1915.

Dans cette série « méta » je me suis borné à l'étude de la nitration du diacétyl-*m*-aminophénol, ainsi que des acétyl-, diméthyl- et diéthyl-*m*-anisidines et *m*-phénétidines.

Meldola *(Chem. Soc.*, t. **89**, p. 295) avait obtenu, en faisant réagir sur le diacétyl-*m*-aminophénol les acides nitriques de D = 1.4 et 1.52, les dérivés mononitrés en 4 et en 6. (1 et thèse 1).

Le dérivé nitré en 6 est saponifié à chaud par une solution de carbonate de soude, ainsi que par l'acide chlorhydrique à 5 0/0. Ces deux dérivés fournissent par nitration le dinitro-4.6-*m*-aminophénol (Meldola) que j'ai obtenu directement en faisant réagir l'acide nitrique de D = 1.52 sur la solution du diacétyl-*m*-aminophénol dans l'anhydride acétique. Ce produit est saponifié partiellement, soit à l'hydroxyle, par le carbonate de soude et totalement

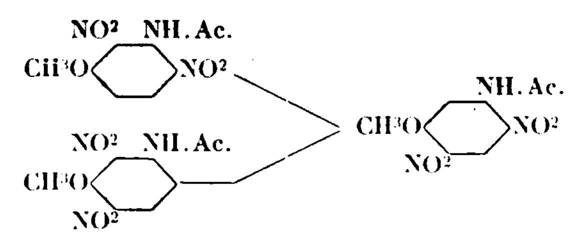
de M. A. GIRARD (*Bull.* (4), 1924, t. 35, p. 773), *sur les dér. nitrés du p-aminophénol et de l'acide p-aminophénoxyacétique*, que je tiens à mentionner ici. L'auteur déduit de ses recherches une règle pour l'introduction du groupe NO^2 dans la molécule, qui semble, écrit-il, présenter un caractère de généralité très remarquable et lui a paru vraie dans tous les cas où l'on met eu œuvre l'acide azotique libre.

par l'acide sulfurique concentré. Je n'ai pas obtenu d'autres dérivés nitrés.

Ce même dérivé dinitré a été préparé par Ikuta (*Am. Journ.*, t. **15**, p. 43) en partant du dibenzoyl-*m*-aminophénol et par moi-même avec Widmer (1), au moyen du ditoluène-sulfonyl-*m*-aminophénol.

L'acétyl-*m*-anisidine fournit également les dérivés mononitrés en 4 et en 6, saponifiables par l'acide sulfurique ainsi que par l'acide chlorhydrique, mais si l'on opère la nitration en solution acétique par l'acide nitrique de D = 1.4, il se forme en outre le mononitré en 2 et par l'acide nitrique de D = 1.52 le dinitré en 4.6 (Meldola). Enfin en nitrant en présence d'anhydride acétique de 0 à 10° j'ai obtenu en outre le dinitré en 2.4 et en opérant au-dessous de 0° le dinitré-2.6.

Une observation à noter est le fait que ces deux derniers dérivés se transposent, sous l'action subséquente de l'acide nitrique, en dinitré-4.6. Il y a donc migration du groupe « nitro » de la position 2 aux positions 4 ou 6.



La nitration de l'acétyl-*m*-phénétidine (8) a donné lieu à la formation des dérivés mono- et dinitrés analogues et il y a lieu de signaler que la saponification sulfurique du dérivé dinitré en 4.6 se fait avec départ du groupe éthyle et formation du dinitro-phénol correspondant.

L'acide nitrique de D = 1.4 (2) réagit sur la diméthyl-*m*-anisidine en solution acétique et à froid, de 0 à 10°, pour donner le dérivé dinitré en 4.6 et celui-ci soumis à l'action subséquente de l'acide nitrique de D = 1.52 en solution dans l'anhydride acétique, de 0 à 10°, élimine un groupe « méthyle » qui est remplacé par le groupe « nitro » pour donner le méthyl-nitramino-3-dinitro-4.6-anisol.

En nitrant la diméthyl-*m*-phénétidine (5) en solution acétique avec l'acide nitrique de D = 1.4 en chauffant au bain-marie à température modérée ou en abandonnant longtemps à la température ordinaire, il se forme le dinitro-4.6-nitrosométhyl-amino-3-phénétol, tandis qu'en opérant à 20-25°, il n'y a pas élimination du groupe « méthyle » mais formation du dérivé dinitré en 4.6; enfin en opérant avec l'acide nitrique de D = 1.52 à 20° en présence d'anhydride acétique il se forme le dinitro-4.6-méthylnitramino-3-phénétol.

En comparant la nitration de la diméthyl-*m*-anisidine à celle du dérivé de la *m*-phénétidine, on constate que l'on obtient la même série de produits nitrés et que la différence principale est celle de la température à laquelle s'effectue l'élimination d'un groupe

« méthyle » et son remplacement par l'hydrogène ou par les groupes « nitroso » ou « nitro ». Avec la diméthyl-*m*-phéuétidine ces réactions commencent à des températures plus élevées qu'avec le dérivé correspondant de la *m*-anisidine. La substitution du résidu éthylique au résidu méthylique, lié à l'oxygène phénolique, ne paraît donc exercer qu'une influence retardatrice sur le moment où commence la réaction avec l'acide nitrique.

La diéthyl-*m*-phénétidine (6) a donné lieu à la formation des mêmes produits mais il est à remarquer que les rendements sont inférieurs et qu'il y a formation de produits secondaires huileux.

La dinitro-4.6-diéthyl-*m*-phénétidine se prépare le mieux par l'action de l'acide nitrique de $D = 1.52$ sur la base, en solution dans l'acide acétique, et en opérant à froid, sans dépasser 10°.

Genève. Laboratoire de chimie organique de l'Université.

N° 131. — Action des amines aromatiques sur le chlorhydrate de semicarbazide; par M. H. MAZOUREWITCH.

(10.5.1924.)

Dans ma précédente note sur l'action de l'aniline sur les semicarbazones et semicarbazido-semicarbazones des cyclohexénones, j'ai indiqué qu'à côté des phényl-semicarbazones, qui sont les produits principaux de cette réaction, on constate dans quelques cas, la formation de diphénylurée. La formation de ce produit a lieu avec les semicarbazido-semicarbazones de l'oxyde de mésityle et de l'éthylméthylcyclohexénone. La diphénylurée aurait pu se former comme sous-produit, par action d'un excès d'aniline sur les phénylsemicarbazones des cyclohexénones avec formation d'hydrazones qui se transformeraient ensuite en azines correspondantes. Or, comme je n'ai pas pu constater la formation d'hydrazones, ni celle d'azines, il était logique d'admettre que la diphénylurée se forme plutôt par décomposition des semicarbazido-semicarbazones. Les essais faits pour contrôler cette hypothèse l'ont complètement confirmée : l'action de l'aniline (ou d'autres amines aromatiques primaires) sur le chlorhydrate de semicarbazide, donne dans tous les cas étudiés, les dérivés correspondants de l'urée. La formation de ces corps se fait probablement en deux phases, d'après le schéma général suivant :

(1) $RNH^2 + NH^2.NH.CO.NH^2 = NH^2.NH.CO.NHR + NH^3$

(2) $NH^2.NH.CO.NHR + RNH^2 = RNH.CO.NHR + NH^2.NH^2$

Théoriquement il aurait pu se produire dans ce cas une autre réaction; la semicarbazide aurait pu se transformer d'abord en hydrazodicarbonamide, laquelle donnerait ensuite avec l'amine aromatique, un dérivé de l'urazol, comme ceci a été constaté par J. Thiele et Stange (1).

Or, dans aucun des cas étudiés, je n'ai pu constater cette réaction.

(1) THIELE et STANGE, *Lieb. Ann.*, t. 283, p. 1.

Action de l'aniline sur le chlorhydrate de semicarbazide.

2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide sont chauffés à l'ébullition avec un excès d'aniline, fraîchement rectifiée, pendant une heure. L'excès d'aniline est ensuite entraîné à la vapeur d'eau; le résidu est filtré et soigneusement lavé à l'eau chaude et recristallisé dans l'alcool. Après la première cristallisation, on obtient des petits cristaux grisâtres, qui fondent, en se décomposant, vers 239°; après une nouvelle cristallisation, on obtient des petits cristaux aiguillés, insolubles dans le chloroforme et le benzène, et ayant le P. F. constant de 233-235° (avec décomposition).

Analyse. — Subst., 0gr,1218; N, 13cc,9 (16° et 757 mm.). — Trouvé : N 0/0, 13.25. — Calculé pour $C^{13}H^{12}N^{2}O$: N 0/0, 13.20.

Toutes ces données concordent avec les propriétés de la diphénylurée, obtenue par P. Taussig (1), W. Weith et Thiele et Prickard (2), Beuder (3), Pictet (4), P. Cazeneuve et Moreau (5) et pour laquelle on indique le P. F. 234-235°.

Action de l'o-toluidine sur le chlorhydrate de semicarbazide.

Un mélange de 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 12 gr. de *o*-toluidine fraîchement distillée est chauffé à ébullition pendant 75 minutes; il se dégage de l'ammoniaque et une partie du chlorhydrate se dissout; par refroidissement le contenu du ballon se prend en masse. L'excès de toluidine est entraîné à la vapeur d'eau, le résidu est filtré et recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, qui le dissout difficilement; on obtient des petits cristaux blancs, qui fondent, en se décomposant, à 237-239°.

Analyse. — Subst., 0gr,1003; N, 10cc,2 (10° et 754 mm.); subst., 0gr,1319; N, 13cc,4 (11° et 762 mm.); subst., 0gr,1114; N, 11 cc. (9° et 753 mm.). — Trouvé : N 0/0, 12.08, 12.15 et 11.79. — Calculé pour $C^{15}H^{16}N^{2}O$: N 0/0, 11.67.

Les résultats de l'analyse et la solubilité du produit correspondent à ceux de *o*-ditolylurée; en ce qui concerne le point de fusion de ce corps, les différents auteurs indiquent des chiffres assez différents : d'après Abénius et Widmann (6) ce P. F. est 254°; d'après Quenda (7) et Lachmann (8) il est de 250°; d'après Neville et Winter (9), 243°; d'après Berger (10), 252°, et d'après Cazeneuve et Moreau (11), 219-220°.

(1) *Monatsh.*, t. **25**, p. 875; *C. R.*, 1904, (II), p. 320.
(2) *D. ch. G.*, t. **9**, p. 821; *Lieb. Ann.*, t. **309**, p. 192.
(3) *D. ch. G.*, t. **13**, p. 699.
(4) *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1906.
(5) *C. R.*, 1896, (II), p. 171.
(6) *Journ. prakt. Ch.* (2), t. **38**, p. 303.
(7) *C. R.*, 1896, (I), p. 701.
(8) *D. ch. G.*, t. **12**, p. 1350.
(9) *D. ch. G.*, t. **12**, p. 2325.
(10) *D. ch. G.*, t. **12**, p. 859.
(11) *C. R.*, 1896, (II), p. 171.

Action de la p-toluidine sur le chlorhydrate de semicarbazide.

2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide sont chauffés avec 8 gr. de *p*-toluidine à l'ébullition pendant 1 heure; la masse solide, formée par refroidissement, est soumise à l'entraînement à la vapeur, le résidu cristallin, non entraînable, est trituré avec de l'acide chlorhydrique et soigneusement lavé à l'eau chaude. On obtient ainsi 2gr,6 d'un produit qu'on purifie par épuisement par une petite quantité d'alcool chaud et par cristallisation dans le même dissolvant, qui le dissout assez difficilement; on obtient ainsi de petites aiguilles blanches, qui fondent, avec décomposition, vers 248-253°.

Analyse. — Subst., 0gr,1564; N 16cc,5; subst., 0gr,1704; N 17cc,2. — Trouvé : N 0/0, 11.80 et 11.43. — Calculé pour $C^{15}H^{16}N^{2}O$: N 0/0, 11.6.

Ces résultats établissent l'identité de ce produit avec la *p*-ditolylurée, pour laquelle Pathermann, Cantzier et Weith (1) indiquent le P. F. 255°; d'après Michler (2) et Sarann (3), il serait 256°; d'après Cazeneuve et Moreau (4), 244-245°. tandis que Ramberger (5) et Young (6) indiquent 265°.

Action de la 1.2.3-xylidine (3-amino-xylène-1.2) sur le chlorhydrate de semicarbazide.

Un mélange de 2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 8 gr. de xylidine (Eb. = 220°) sont chauffés à l'ébullition et entraînés ensuite à la vapeur d'eau. On obtient comme résidu une masse cristalline, mélangée de résine. En l'épuisant par une petite quantité d'alcool, on arrive à éliminer les matières résineuses et on purifie le résidu par cristallisation dans une grande quantité d'alcool chaud, qui la dissout très difficilement; par refroidissement de la solution alcoolique, il se dépose une petite quantité de petits cristaux blancs fusibles à 242° avec décomposition totale. Cazeneuve et Moreau (7) indiquent pour la di-xylylurée le P. F. 240-241°.

Analyse. — Subst., 0gr,1081; N, 9cc,5 (9° et 747 mm.). — Trouvé : N 0/0, 10.38. — Calculé pour $C^{17}H^{20}N^{2}O$: N 0/0, 10.44.

Action de la benzylamine sur le chlorhydrate de semicarbazide.

2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide sont chauffés à légère ébullition, pendant 3/4 d'heure avec 9 gr. de benzylamine. Par refroidissement, le produit se prend en masse. On le soumet à l'entraînement à la vapeur. Le résidu cristallin est lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau et cristallisé dans l'alcool chaud (Rt 3gr,8).

(1) *D. ch. G.*, t. **9**, p. 821; t. **25**, p. 1986.
(2) *D. ch. G.*, t. **9**, p. 714, 821.
(3) *D. ch. G.*, t. **14**, p. 2446.
(4) *C. B.*, 1896, (1), p. 171.
(5) *C. B.*, 1902, (1), p. 3; *D. ch. G.*, t. **35**, p. 1878.
(6) *C. B.*, 1908, (1), p. 527.
(7) *C. R.*, t. **124**, p. 1103.

On obtient ainsi de petits cristaux aiguillés, fusibles à 168°. Letts (1), Möhlau (2), Curtius (3), Thiele et Pickard (4) indiquent pour la dibenzylurée le P. F. 167°.

Analyse. — Subst., 0gr,1258; N, 12cc,4 (7° à 747 mm.). — Trouvé : N 0/0, 11.74. — Calculé pour $C^{15}H^{16}N^{2}O$: N 0/0, 11.67.

J'ai effectué la même réaction avec la *p*-amino-acétophénone et la *p*-bromaniline; la première a donné un produit coloré en rouge brique, insoluble dans les dissolvants usuels; la seconde a donné une masse cristalline foncée, très peu soluble dans le benzène, avec coloration bleue. La réaction prend dans ces cas une allure plus compliquée et les produits formés n'ont pas encore pu être suffisamment étudiés à cause des difficultés matérielles.

Je me propose d'étudier la même réaction avec la thiosemicarbazide.

Kieff, 1919-1921.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut de l'Instruction publique.)

N° 132. — Sur quelques dérivés de l'acide azothydrique; par A. KORCZYNSKI (collaborateur ST. NAMYSLOWSKI).

(12.5.1924.)

Escales (5) a commencé l'étude de l'action de l'acide azothydrique sur les quinones, mais il n'a isolé aucun dérivé bien défini. Oliveri-Mandalà (6) a démontré que la réaction avec la *p*-benzoquinone fournit un mélange de combinaisons, dont il a isolé l'azidohydroquinone.

Nous avons commencé d'étudier sous ce rapport les autres quinones, en espérant obtenir de meilleurs résultats; dans ce but nous avons choisi le chloranile, la tétrabromo-*o*-benzoquinone, la tétrabromo-diphénoquinone, la dichloro-α-naphtoquinone et les quinones libres comme l'α et β-naphtoquinone, l'antraquinone et la phénantraquinone. Pendant le cours de nos recherches parut la publication de Fries et Oehwat (7) qui s'occupe, entre autres réactions, de celle du chloranile ainsi que de la dichloro-α-naphtoquinone et de l'azoture de sodium et arrive à des résultats qui concordent en partie avec les nôtres. Il est prouvé ainsi que l'halogène comme substituant des quinones étudiées est remplacé par le groupe N^3 sous l'action de l'azoture de sodium, tantôt dans un dissolvant neutre comme l'alcool ou l'éther, tantôt dans l'acide acétique.

Nous avons constaté que la réaction réussit aussi avec quelques

(1) *D. ch. G.*, t. 5, p. 92.
(2) *D. ch. G.*, t. 27, p. 3379.
(3) *Journ. prakt. Ch.* (2), t. 64, p. 321.
(4) *Lieb. Ann.*, t. 309, p. 203.
(5) *Chem. Zeit.*, t. 29, p. 31.
(6) *Gazz. Chim.*, t. 52, p. 11, 139.
(7) *D. ch. G.*, t. 56, p. 1291.

quinones libres et que c'est le groupe CH dans la position ortho par rapport au carbonyle qui réagit : ainsi l'anthraquinone et la phénanthrénoquinone se comportent d'une manière réfractaire. Mais il existe une différence entre l'action des quinones halogéno-substituées et des quinones libres. Dans le premier cas nous avons obtenu des azides, dans lesquels les groupes N^3 substituent un plus au moins grand nombre d'halogènes, dans le second nous avons obtenu des combinaisons qui diffèrent des azides puisqu'elles contiennent seulement un atome d'azote. Nous avons ainsi obtenu, à partir des α et β-naphtoquinones, des combinaisons de formule brute $C^{10}H^5O^2N$.

Ce sont des anthraniles, analogues à ceux que Schaarschmidt (1) et Gattermann (2) ont préparés à partir des azidoanthraquinones, obtenus par la réaction diazoïque, en enlevant N^2 par le chauffage. Ces anthraniles auraient la constitution :

La facilité de scission de N^2 de la molécule de l'azide et sa transformation en anthranile devraient aussi causer la formation d'un bianthranile :

en partant de la biazido-α-naphtoquinone, qui provient facilement comme on l'a dit de la dichloro-2.3-α-naphtoquinone et de l'azoture de sodium. Cependant nous n'avons pu ni transformer la biazido-naphtoquinone en bianthranile, ni obtenir ce corps par l'action immédiate de l'azoture de sodium sur l'α-naphtoquinone en solution acétique, quoique cette réaction fournisse le mono-anthranile. On pourrait chercher la cause de ce fait dans les considérations suivantes : Le noyau benzénique dans la molécule du naphtalène pourrait résister à l'introduction des deux complexes anthraniliques, au contraire de l'anthraquinone, dont Schaarschmidt a réussit à obtenir les bianthraniles en partant des 1,5 et 1,4-biazides.

(1) *D. ch. G.*, t. 49, p. 1633.
(2) *D. ch. G.*, t. 49, p. 2117; *Ann. der Chem.*, t. 425, p. 1[illegible]6.

Nous pourrions interpréter cet empêchement en acceptant pour le mono-anile la formule suivante :

Lorsque deux groupes N^3 se trouvent dans les positions 2 et 3 ils se gênent mutuellement dans la formation de l'anneau anthranilique. Cette interprétation n'est pas sans rapport avec celle qu'on admet pour les autres phénomènes observés chez les dérivés de l'acide azothydrique. Curtius et Schmidt (1) ont constaté que, de l'azide du sulfuryle et du *p*-xylène, se forme le composé :

qui perd SO^2 et produit deux corps : la *ps*-xylidine, qui répond à la formule :

et une base moins bien caractérisée qui aurait, par analogie, la constitution suivante :

Ces deux interprétations ne sont pas du tout satisfaisantes, parce que la première est seulement la constatation d'un fait et que la seconde n'explique pas pourquoi la β-azidoanthraquinone ne fournit pas l'anthranile comme ce fait son isomère. On est obligé de constater que la connaissance des faits qui se rapportent aux

(1) *D. ch. G.*, t. 55, p. 1571.

azides est trop insuffisante pour expliquer ces phénomènes, d'autant plus que même la formule des anthraniles proposée par Schaarschmidt n'est pas acceptée sans réserves et que Gattermann a proposé une formule renfermant l'azote monovalent. Après nous être convaincus que l'halogène substituant des quinones peut être remplacé par le groupe N^3, nous avons essayé de remplacer par ce groupe l'halogène mobile dans les autres combinaisons. Nos efforts n'ont pas donné un résultat positif avec le chloro-1-dinitro-2.4-benzène, mais, à partir du chlorure de picryle, nous avons obtenu la picrylazide; ses propriétés diffèrent un peu de celles qu'a données Purgotti (1). Il n'avait sans doute pas une combinaison absolument pure, en la préparant de la seule manière qui fut connue à cette époque, c'est-à-dire à partir de la picrylhydrazine. Les azides sont en général peu stables et le p. f. déterminé même dans des intervalles assez courts montre des différences importantes. La picrylazide perd N^2 dans l'acide acétique glacial bouillant et forme le dinitroso-1.2-dinitro-4.6-benzène, d'une manière analogue aux transformations décrites par Zincke (2) et Drost (3). Puisque nous avons constaté que le groupe N^3 comme substituant des quinones exerce une influence importante sur la couleur de ces corps, il restait à examiner, de ce point de vue, d'autres composés renfermant des chromophores. Nous avons préparé par la réaction diazoïque quelques azides, ainsi que des azides dérivant de la fluorènone, de l'azobenzène et de la N-diméthylamino-méthyl-phénazine; nous avons constaté que l'influence du groupe N^3 est irrégulière; dans quelques cas elle est batochrome, dans d'autres hypsochrome. On pourrait admettre que, parallèlement aux effets de l'influence mutuelle des groupes chromophores et d'autres groupes actifs, le changement de constitution du groupement N^3 peut ici jouer un certain rôle; ce groupe pourrait quelquefois correspondre avec la formule $-N\langle{}^{N}_{N}\|$, d'autres fois s'exprimer par la suivante : $-N=N\equiv N$. On trouve dans la littérature la remarque (4) que les azides réduits au milieu alcalin fournissent des hydrazo-composés. Nos efforts pour réaliser cette réaction sont restés sans succès. En opérant avec un mélange de métaux et d'alcali, en exécutant la réduction par voie électrolytique ou bien au moyen du sulfure de sodium (en tenant compte des remarques qui se trouvent dans la littérature ultérieure), nous avons toujours obtenu les amines de la même manière qu'en milieu acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Azido-2-trichloro-3.5.6-benzoquinone-1.4. — On a fait dissoudre le chloranile dans une suffisante quantité d'acide acétique glacial

(1) *Gazz. Chim.*, t. **24**, I, p. 575.
(2) *J. pr. Ch.*, [2], t. **53**, p. 342.
(3) *Ann. der Chem.*, t. 307, p. 55.
(4) *Beilstein Handbuch*, t. **4**, p. 1141.

et, à une T de 100° on a ajouté la quantité équimoléculaire d'azoture de sodium en poudre. La solution rougit aussitôt; on l'a filtrée et ajouté de l'eau en quantité insuffisante pour précipiter le produit total. Après avoir filtré, on a précipité le reste; le précipité qui a le poids environ de la moitié du chloranile fut cristallisé dans l'alcool jusqu'à un constant P. F. On réussit quelquefois à séparer le produit qui cristallise en petites aiguilles orange foncé, brunissant en 145° et fondant à 147-149°. Cette combinaison explose faiblement quand on la chauffe brusquement et se décompose tranquillement quand on la chauffe à une température qui n'est pas beaucoup plus élevée que le P. F.; dans ce cas elle donne un liquide rouge foncé qui garde cette couleur aussi après la solidification.

Analyse. — 0gr,1046 ont donné 14cc,55 N (T = 14°, P = 755 mm.); 0gr,0817 donnent 0gr,1387 AgCl. — Calculé pour $C^6O^2N^3Cl^3$: N 0/0 16.65; Cl 0/0 42.15. — Trouvé N 0/0, 16.48; Cl 0/0, 42.0.

Diazido-2.5-dichloro-3.6-benzoquinone-1.4, décrite par Fries et Ochwat (1); se forme d'une manière plus commode quand on laisse agir deux molécules d'azoture de sodium sur la solution alcoolique bouillante du chloranile. On la sépare très facilement, par cristallisation dans l'alcool, du produit monosubstitué qui est plus soluble. En employant un petit excès d'azoture de sodium, on remarque la formation de petites quantités d'un corps d'une couleur plus foncée (rougeâtre violet) qui est peu soluble en acide acétique, ne se décompose pas dans ce dissolvant bouillant et possède des propriétés explosives plus prononcées que la combinaison bisubstituée; elle pourrait être la triazido-chloroquinone, mais la quantité était trop petite pour une étude plus exacte. En traitant l'azido-trichlorobenzoquinone en solution alcoolique très diluée à la température de 20° par un excès d'azoture de sodium, on a obtenu la tétrazidobenzoquinone décrite par Fries et Ochwat.

Azides provenant de la tétrabromo-o-benzoquinone et de la tétrabromo-diphénoquinone. — La tétrabromo-*o*-benzoquinone, traitée en solution dans l'acide acétique glacial par un excès d'azoture de sodium et agitée pendant 6 heures dans une machine, donne des cristaux noirs à reflets violets, qui se résolvent à l'air en poudre brune. Récemment préparés ils ne se dissolvent pas sans décomposition dans l'acide acétiqne, dans l'alcool ou l'éther. Abandonnés quelques jours dans un exsiccateur, ils montrent leur décomposition par une solubilité facile. Cette combinaison montre des propriétés explosives prononcées qui rendent impossible une analyse élémentaire; mais tous les faits favorisent la supposition que ce produit est la *tétrazido o-benzoquinone*.

L'opération avec la tétrabromo-diphénoquinone est d'autant plus difficile qu'elle est insoluble dans tous les dissolvants. On a procédé en agitant pendant 18 h. la suspension alcoolique de ce corps soigneusement pulvérisé avec un excès d'azoture de sodium. Ensuite on a lavé successivement le produit obtenu par l'acide acétique, l'alcool, l'éther et l'eau, jusqu'au point où le filtrat devint incolore. Il restait

(1) *Loc. cit.*

une poudre noire avec un reflet verdâtre. Sous l'action des acides concentrés elle se décompose, en colorant l'acide sulfurique en vert brun et l'acide azotique en rouge. L'eau bouillante la décompose aussi en dégageant l'azote. Dans les alcalis caustiques elle prend une couleur verdâtre, se décompose en dégageant du gaz et en se décolorant. Elle explose à 30°, ainsi que par friction ou par suite d'un choc. Le traitement de cette combinaison sèche est assez dangereux, ce qui rend impossible une analyse élémentaire. L'absence d'halogène montre évidemment que c'est la *tétrazido-diphénoquinone*. Cette combinaison se décompose aussi en quelques jours, ce qui se manifeste par l'augmentation de la solubilité dans la plupart des dissolvants organiques.

Anthranilo-2-naphtoquinone-1.4. — On a fait dissoudre 1^{gr},6 d'α-naphtoquinone eu acide acétique glacial et on a ajouté la quantité équimoléculaire d'azoture de sodium. De la solution concentrée se précipite une masse cristalline, qui fut recueillie, lavée à l'eau et à l'alcool et cristallisée dans l'alcool. Il se forme des lamelles brun rougeâtre qui fondent à 203-204°. Le corps cristallisé de l'acide acétique glacial forme une combinaison moléculaire avec une molécule du dissolvant, qui cristallise en lamelles brunes d'un reflet rouge et perd l'acide acétique à 110°. L'anthranile cristallise aussi de l'eau; de petites quantités d'impuretés empêchent extra-ordiuairement la cristallisation.

Analyse. — 0^{gr},1124 ont donné 7^{cc},6 N (T = 13°, P = 756 mm.); 0^{gr},1081 donnent 0^{gr},2772 CO^2 et 0^{gr},0281 H^2O. — Calculé pour $C^{10}H^5O^2N$: C 0/0, 70.16; H 0/0, 2.95; N 0/0, 8.1. — Trouvé : C 0/0, 69.95; H 0/0, 2.9; N 0/0, 8.0

Anthranilo-3-naphtoquinone-1.2. — On a dissout la β-naphtoquinoue dans l'acide acétique dilué et on a ajouté à 30-40° une solution de la quantité équimoléculaire d'azoture de sodium en agitant pendant quelques instants. Il se sépare une masse cristalline qui fut recueillie, lavée à l'eau et à l'alcool. Le produit, qui se sépare avec un rendement de 70 0/0 de la quinone mise en réaction, fut cristallisé dans l'acide acétique glacial. Il se sépare sous la forme de lamelles brunes, qui contiennent l'acide acétique de cristallisation, qu'elles perdent à 110°. On peut le dissoudre dans de l'alcool, de l'éther ou de l'acétone. Il ne fond pas à 300° mais il brunit en se décomposant.

Analyse. — 0^{gr},1895 ont donné 13^{cc},0 N (T = 13°, P = 756 mm.); 0^{gr},1104 donnent 0^{gr},2829 CO^2 et 0^{gr},0291 H^2O. — Calculé pour $C^{10}H^5O^2N$: C 0/0, 70.16; H 0/0, 2.95; N 0/0, 8.1. — Trouvé : C 0/0 69.91; H 0/0, 2.95; N 0/0, 8.1.

On a déterminé le poids moléculaire dans l'alcool, en se servant de la méthode ébullioscopique. La moyenne de deux déterminations était 153 (calculé : 158) 0^{gr},1004 L = 9^{gr},7, Δ = 0,078°; 0^{gr},1293 L = 9^{gr},94, Δ = 0,093°.

Azido-2-fluorènone. — La nitro-2-fluorènone fut réduite d'une manière plus commode que celle indiquée par Diels (1). La substance bien pulvérisée a été chauffée pendant 3 h. au baiu-marie

(1) *D. ch. G.*, t. **34**, p. 1758.

avec une solution modérément concentrée de 3 parties de sulfure de sodium. On a recueilli le produit de la réaction par filtration du mélange rafraîchi. On a lavé le dépôt à l'eau, on l'a dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, ensuite, après l'avoir filtré, on l'a reprécipité par l'ammoniaque avec un rendement presque théorique. L'amino-2-fluorénone a été diazoté de la manière décrite par Diels, et la solution du chlorure du diazofluorénone fut traitée par l'azoture de sodium. Il s'est formé à l'instant un dépôt jaune, qui a donné après la cristallisation dans l'alcool des lamelles jaunes qui brunissent à 115° et fondent à 117°. L'azidofluorénone brunit assez vite à la lumière et il est impossible de régénérer ce produit par cristallisation. Chauffé au delà du P. F., il explose faiblement. Pendant l'analyse selon Dumas on remarque que la décomposition passe par deux étapes bien accentuées : au commencement 2/3 du total de l'azote se dégagent et ensuite, à une température plus élevée, se dégage le reste.

Analyse. — 0gr,1306 ont donné 21cc,4 N (T = 17°, P = 752 mm.). — Calculé pour $C^{13}H^7ON^3$: N 0/0, 19.0. — Trouvé : N 0/0, 19.1.

Le dégagement de N^2 peut être étudié quantitativement, en chauffant l'azide dans une atmosphère de CO^2 et introduisant le gaz dans l'azotomètre. La décomposition s'effectue sans explosion, si la température ne monte pas à plus de 1-2° en dessous du P. F.

Analyse. — 0gr,1028 ont donné 10cc,9 N (T = 14°, P = 756 mm.). — Calculé pour N^2 : 0/0, 12.6. — Trouvé : 12.55 0/0.

Le résidu forme un corps brun, amorphe, qui ne fond pas à 300°; il est soluble dans l'alcool et l'acétone, mais il ne cristallise pas. On peut l'obtenir de l'azidofluorénone par une longue ébullition en acide acétique glacial. Le meilleur dissolvant pour cette combinaison est l'acétone qui le sépare facilement de l'azidofluorénone. Ses solutions dans les dissolvants énumérés sont brun rouge. La composition répond à la formule $C^{13}H^7ON$.

Analyse. — 0gr,0541 ont donné 3cc,3 N (T = 24°, P = 748 mm.). — Calculé pour $C^{13}H^7ON$: N 0/0, 7.0. — Trouvé N 0/0, 6.9.

L'azidofluorénone subit le même changement sous l'influence de la lumière. On l'expose pendant 3 mois à la lumière en solutions benzéniques à 2 1/2-3 1/2 0/0 en tubes scellés. Elles brunissent après quelques heures et déposent sur le verre des tubes un précipité brun, qu'on enlève au moyen de petits morceaux de verre, placés d'avance.

En ouvrant les tubes on a remarqué une pression de gaz. On a purifié le dépôt avec de l'éther et du benzène qui le séparent des traces de l'azidofluorénone et on a essayé de le cristalliser en acétone avec le même résultat négatif que dans l'expérience précédente. Il se sépare toujours une poudre amorphe.

p-Azido-azobenzène. — On a pulvérisé l'aminoazobenzène dans un mortier avec la quantité calculée de nitrite de soude et, après le refroidissement avec de la glace, on a ajouté de l'acide chlorhydrique dilué contenant 4 molécules de HCl. Après avoir filtré le

liquide de l'amino-azobenzène inattaqué on a détruit l'acide azoteux au moyen de l'urée et on l'a versé dans une solution diluée contenant un petit excès d'azoture de sodium. Un précipité jaune se sépare, qui donne après la cristallisation en alcool dilué des aiguilles jaune pâle fondant à 91-93°. L'azidoazobenzène se dissout dans la plupart des dissolvants organiques.

Analyse. — 0gr,1089 ont donné 29cc,6 N (T = 20°, P = 757 mm.). — Calculé pour $C^{12}H^{9}N^{5}$: N 0/0, 31.4. — Trouvé : N 0/0, 31.54.

Méthyl-2-azido-3-diméthylamino-6-phénazine. — Nous avons obtenu le rouge de toluylène, qui est nécessaire pour la synthèse de ce corps, d'une manière un peu différente de celle qu'a décrit Witt (1) : on a mélangé les solutions de 36 gr. du chlorhydrate de la *p*-nitrosodiméthylaniline et de 24 gr. de la *m*-toluylèuediamine, chacun en 500 cc. d'eau et on a fait bouillir le liquide pendant 20 minutes; après l'avoir filtré et refroidi on l'a traité avec une quantité d'ammoniaque diluée insuffisante pour précipiter complètement la base colorante. Le rouge de toluylène se sépare et dans le filtrat bleu reste l'hydrobase. Ce mode de procéder est plus commode et plus rapide que le traitement du mélange avec du protochlorure d'étain. Le rouge préparé ainsi est absolument pur après deux cristallisations en alcool dilué. On a fait dissoudre le rouge de toluylène dans l'acide chlorhydrique dilué contenant 4 mol. de HCl et on l'a diazoté à la manière usuelle. Le liquide a été filtré à 0° et traité avec de l'azoture de sodium en solution diluée; la réaction terminée, on a précipité avec de l'ammoniaque et cristallisé en alcool dilué. Ce dérivé du rouge de toluylène forme de petites aiguilles rouges, qui fondent à 171-172° en se décomposant. Il se dissout dans les dissolvants organiques communs; il se dissout en acide sulfurique concentré avec une couleur vert foncé qui passe par dilution au violet. L'acide chlorhydrique conc. donne une coloration verte et après la dilution on obtient un liquide violet. La substance sèche pulvérisée a un ton plus violet que le rouge de toluylène; elle ne se garde pas longtemps sans se décomposer.

Analyse. — 0gr,1246 donnent 32cc,5 N (T = 20°, P = 758 mm.). — Calculé pour $C^{15}H^{14}N^{6}$: N 0/0, 30.21. — Trouvé : N 0/0, 30.31.

Trinitro-2.4.6-azido 1-benzène. — On a traité la solution de 10 gr. du chlorure de picryle en alcool dilué et refroidi avec une solution aqueuse concentrée d'azoture de sodium, en l'ajoutant par petites parties et agitant au moyen d'une turbine. Le corps qui se sépare pendant la réaction disparaît par suite de l'agitation, et après la réaction finie, il se dépose sous forme microcristalline. Son poids a été de 8gr,7. Dans le liquide-mère on a trouvé de petites quantités de cette combinaison et le reste du chlorure inaltéré. La picrylazide a été recueillie, lavée à l'eau et cristallisée dans l'alcool. Elle forme des petits cristaux qui fondent à 89-90° en se décomposant; la décomposition se fait d'une manière tranquille

(1) *D. ch. G.*, t. 12, p. 931.

même si l'on porte subitement à la température de fusion. Elle se dissout facilement dans les dissolvants organiques communs et se sépare sans changement si la solution n'a pas été chauffée. Bouillie dans de l'acide acétique glacial elle se transforme dans la combinaison décrite plus bas.

Sous l'influence de la lumière, même diffuse, la couleur de cette combinaison devient jaune foncé.

Analyse. — $0^{gr},1460$ ont donné $41^{cc},5$ N (T = 20°, P = 761 mm.). — Calculé pour $C^6H^2O^6N^6$: N 0/0, 33.08. — Trouvé : N 0/0, 33.16.

Des quantités équimoléculaires de picrylazide et d'aniline ont été dissoutes en éther et, après une 1/2 heure, on a chauffé le mélange pendant 1 h. 1/2 au bain-marie jusqu'à l'ébullition. Il se dépose un corps orange qu'on a recueilli, lavé successivement à l'acide chlorhydrique étendu, l'eau et l'alcool et cristallisé dans l'alcool. Le P. F. et l'analyse élémentaire ont démontré que la combinaison obtenue est identique avec le trinitro-diphénylamine de Bamberger et Müller (1).

Dinitroso-1.2-dinitro-4.6-benzène. — On a fait dissoudre à 100° $2^{gr},5$ de chlorure de picryle dans la quantité suffisante d'acide acétique et, après avoir ajouté $0^{gr},8$ d'azoture de sodium, on a chauffé pendant une heure au bain-marie. Le liquide qui brunit légèrement a été versé dans l'eau et filtré. Une ébullition prolongée, la température plus élevée et un excès de NaN^3 diminuent le rendement.

Le corps précipité est jaune pâle : il se dissout dans la plupart des dissolvants organiques. On le purifie avec du charbon animal et le cristallise dans l'acide acétique dilué. Il forme des aiguilles jaunes ou des plaques, qui paraissent plus foncées. P. F. 172°. Sous l'influence de la lumière il brunit, subit une décomposition plus avancée et ne se laisse pas régénérer par cristallisation. Le dinitroso-1.2-dinitro-4.6-benzène se dissout dans les alcalis caustiques avec une couleur brune, et les acides reprécipitent seulement une petite partie de la quantité initiale.

Analyse. — $0^{gr},1281$ ont donné $0^{gr},1488$ CO^2 et $0^{gr},0102$ H^2O; $0^{gr},1047$ donnent $22^{cc},3$ N (T = 20°, P = 764 mm.) — Calculé pour $C^6H^2O^6N^4$: C 0/0, 31.86; H 0/0, 0.89; N 0/0, 24.79. — Trouvé : C 0/0, 31.69; H 0/0, 0.89; N 0/0, 24.94.

L'influence du groupe N^3 sur la couleur est remarquable. Dans la série : fluorénone (jaune), amino-2-fluorénone (rouge), azido-2-fluorénone (jaune) elle ne s'accentue pas, mais les dérivés du chloranile, ayant les halogènes substitués par N^3, sont rouges ou bruns. L'azobenzène est orange, l'amino-composé est orange brun et l'azido-composé jaune. Il est évident que dans ces cas on ne peut pas constater une régularité. Par la publication des résultats obtenus jusqu'à présent, nous voudrions nous réserver le droit de pousser nos recherches sur ce sujet, et ceci à cause des autres publications citées au commencement de notre note.

Institut de chimie organique de l'Université de Poznan.

(1) *D. ch., G.*, t. 33, p. 108.

N° 133. — Sur les formules des terpènes bicycliques; par Casimir SLAWINSKI.

(15.4.1924.)

Dans un article paru dans le *Bulletin* de la « Société chimique de France » (1) M. G. Dupont s'occupe de la constitution des terpènes bicycliques et à ce propos formule deux hypothèses pour expliquer la variabilité de ces composés et la complexité de leurs réactions. Comme, sans connaître le travail de M. G. Dupont, j'avais déjà moi-même soulevé cette question au Congrès des chimistes polonais à Varsovie (2), j'estime nécessaire d'examiner à nouveau cet important problème et de comparer l'opinion de M. G. Dupont avec la mienne, touchant les causes qui doivent décider des anomalies que l'on signale dans ces composés en apparence si simples. M. G. Dupont prétend que, bien que la disposition des molécules des terpènes bicycliques donnée par Wagner (pour le pinène et le camphène) soit juste, les formules admises jusqu'ici n'expriment pas suffisamment leurs fonctions et il suppose, comme moi, que les causes de l'irrégularité de ces composés proviennent de la position de la liaison labile (le pont) sur le carbone voisin d'une double liaison éthylénique : par exemple dans le pinène :

```
     |        |
     C————————C
    /|        ¦
 R <  :       ¦|
    \|        ¦|
     C        C<
     /\
```

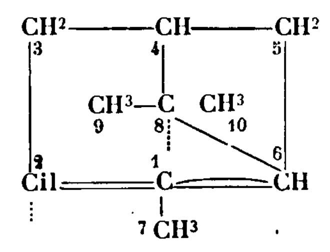
Mais alors que cette manière de voir me conduit à conclure qu'il faut considérer cette constitution comme double liaison conjuguée modifiée de telle sorte que le noyau y joue un rôle analogue à celui que joue la liaison éthylénique, puisque la liaison éthylénique est précisément le noyau le plus simple, et qu'ainsi j'écarte toute difficulté, M. G. Dupont propose deux hypothèses sur les valences libres et les liaisons oscillantes.

Nos idées se présentent graphiquement comme suit :

```
   |                    |                                  R
   C————————C—          C————————C—                       / \
  / \      / |         /:       .'                C══C⌒C————C
 R   ×    ×  |        R :     .'                  :          :
  \ /      \ |         \:  .'                     :          :
   C        C—          C..........C—
   /\       |           /\
```

(1) *Bull. Soc. chim. de France*, (4), t. **31**, p. 897.
(2) *Ann. Chem.* (Société chimique de Pologne), t. **3**, p. 1.

formule du pinène (par exemple) :



Tout en présentant deux schémas, M. G. Dupont ne se décide pour aucun d'eux, car se servant dans tout son travail de formules à libres valences, il revient à la fin à la théorie des liaisons oscillantes et s'efforce de faire ressortir une certaine parenté entre les formules du benzène, de la pyridine, etc. avec celles des terpènes bicycliques.

Comme M. G. Dupont dans son mémoire n'applique pas les formules oscillantes, je me bornerai à l'observation générale que l'analogie par lui indiquée, ni sous le rapport de la forme, ni sous celui du fond, n'est suffisante. Si cette analogie existait. les composés de ces deux groupes devraient avoir des propriétés analogues, ce qui comme on le sait, n'a pas lieu. La construction des formules oscillantes sur lesquelles se base l'auteur exige des compositions pleinement oscillantes comme nous en avons avec le benzène (dans la pyridine, le pyrrol, le thiophène et le furfurane nous avons placé S, O, N prenant également part à la liaison centrique oscillante). Dans les formules des terpènes bicycliques cela ne peut pas être même dans le pinène et à plus forte raison dans les composés possédant une liaison éthylénique dans la chaîne latérale, dans lesquels on ne peut, dans le meilleur cas, introduire que trois valences dans la sphère de l'oscillation.

Si nous passons maintenant aux formules à libres valences, nous voyons que M. G. Dupont avait plutôt en vue des valences partielles, quelque chose dans le genre de la formule du naphtalène de Thiele. Nous voyons par exemple d'après le schéma du pinène :

CH³
C
CH CH
C
CH³ CH³
CH² CH²
CH

que trois valences de trois atomes de carbone se combinent avec le carbone 8ᵉ et doivent former un composé inconsistant de quatre atomes de carbone, lequel selon M. G. Dupont a cinq types de

réaction. Ces types expliquent non seulement la formation des dérivés du pinène connus, mais en révèlent l'autre.

Si même nous admettons la proposition tout à fait arbitraire de M. G. Dupont que trois valences de trois atomes de carbone dans le pinène se réunissent sur le carbone 8[e] (pourquoi précisément le 8[e] ?), nous ne pouvons néaumoins admettre ni la schématisation ni la suite de son raisonnement. Le schéma formulé n'est pas suffisant. Il résulte, en effet, des principes posés qu'il devrait être le suivant :

CH^3
C
$\cdots CH$ $CH\cdots$
C
CH^3 CH^3
CH^2 CH^2
CH

il n'y aura de valences libres (partielles) qu'avec trois atomes de carbone (1.2.6). Mais le carbone huitième ne peut posséder de valences libres, ne peut par conséquent prendre part aux relations de liaison. Si donc dans le pinène la réaction devait s'effectuer conformément au schéma de M. G. Dupont, les types qui se forment avec la participation du carbone 8[e] ne pourraient se produire, c'est-à-dire ne pourraient se former ces dérivés du pinène qu'il donne le plus facilement à savoir le sobrérol, le terpinol, la terpine et les autres (types 3 et 5). Parmi les autres types, quatre n'existent pas, le premier n'exige aucune démonstration, reste le second type du bornylène (à tort appelé camphène). Le mécanisme de la formation des composés de ce type d'après le schéma de M. G. Dupont, ne diffère en rien du mécanisme de la formation des dérivés normaux du pinène (type du pinène) puisque les carbones $1:2 = 2:6$. Cette manière de voir est-elle légitime ? Wagner (1) a déjà émis l'hypothèse que la formation de ces composés est un processus secondaire, mais dès lors il n'était pas clair, pourquoi la réaction a un tel cours. Si cependant nous admettons que dans le pinène nous avons une composition conjuguée se groupant pendant la liaison aux atomes de carbone $2:8$, la formation d'un composé du bornylène sera tout à fait justifiée.

Les schémas de M. G. Dupont pour les autres terpènes bicycliques possédant des liaisons éthyléniques dans la chaîne latérale $1:7$, sont encore moins probables, prévoient une quantité encore plus grande de dérivés inconnus et suggèrent tous les doutes dont j'ai parlé à propos du pinène. Aussi ne m'en occuperai-je pas en détail et m'arrêterai-je seulement un peu plus longtemps sur le camphène. Par rapport au camphène, l'auteur ne développe pas entièrement

(1) *D. ch. G.*, t. 32, p. 2323.

son hypothèse et insiste particulièrement sur la provenance du bornéol. Il affirme que par l'ablation de H^2O du bornéol (du carbone 6 : 7) la liaison entre les atomes 1 : 2 se trouve entre deux carbones de valences libres et pour cela oscille :

```
 3              4             5
CH²────────────CH────────────CH²
 |             8|              |
 |     CH³──C──CH³             |
 |      9   |   10             |
CH²────────────C─────────────CHOH
 2             1|              6
               CH³
                7
```

Au premier coup d'œil nous voyons que, ni la formule du bornéol, ni le produit transitoire supposé ne remplissent les conditions qui, de l'avis de M. G. Dupont, sont indispensables pour former un composé variable de terpènes bicycliques et que la liaison 1 : 2 est située non entre 6 : 7, comme le veut l'auteur, mais entre 7 : 3 éventuellement 6 : 3, dont le dernier ne possède pas de valences libres.

Je voudrais encore appeler l'attention sur l'affirmation de M. G. Dupont que ses hypothèses ne sont pas nouvelles, qu'elles ont été déjà appliquées plusieurs fois avec succès dans les cas où les formules structurales ordinaires étaient décevantes, par exemple dans le groupe aromatique, dans le groupe des combinaisons hétérocycliques. Cette affirmation n'est pas juste. Les deux hypothèses de M. G. Dupont, sous la forme dans laquelle il les applique aux terpènes bicycliques, présentent plusieurs particularités nouvelles (composés oscillants partiellement, réunion de trois valence de trois atomes divers de carbone) qui sont d'autant plus difficiles à admettre qu'elles ne contribuent pas à éclaircir les problèmes au sujet desquels elles ont été émises, mais plutôt compliquent ce problème même, introduisant la possibilité ou la nécessité de créer des types nouveaux et inconnus de dérivés de terpènes bicycliques. Je suis convaincu que la conception élargie de la liaison conjuguée, par moi proposée, en pleine conformité avec les principes théoriques prévoyant seulement autant de dérivés que nous en connaissons, explique plus simplement et plus clairement toutes les transformations si complexes des terpènes bicycliques.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Vilno).

N° 134. — Contribution à l'étude des oxydases; par J. CLARENS.

(7.6.1924.)

Il est classique, dans ce genre d'études, d'utiliser comme corps oxydable, l'hydroquinone.

Il y a à cela des avantages : il semble, en effet, que beaucoup de substances oxydables naturelles sont des polyphénols — et des inconvénients dont le plus grave est que l'hydroquinone en milieu

alcalin s'oxyde très facilement et très vite sans le secours d'excitateurs d'oxydation quelconques; dans ces conditions il sera difficile de déterminer la contribution apportée au phénomène total par l'excitateur étudié.

Cette constatation s'impose dès le début des recherches lorsqu'on étudie, par exemple, l'influence sur la vitesse d'oxydation de la concentration de l'un des composants du système. On constate que, pour des concentrations pas très élevées en hydroquinone et en alcali, cette vitesse semble indépendante des concentrations et ne varie qu'avec la vitesse d'agitation du système. Si, en effet, la vitesse d'absorption de l'oxygène par le mélange liquide en expérience, est grande par rapport à la vitesse de dissolution de ce gaz dans ce mélange, le gaz dissous est absorbé au fur et à mesure de sa dissolution : les mesures faites dans ces conditions ne renseignent que sur la vitesse de dissolution du gaz, cette dernière dépendant du régime d'agitation, et non sur l'oxydabilité de la substance étudiée.

La méconnaissance de ce fait entache de nullité les résultats de bien des travaux. M. A. Job a déjà insisté sur ce point dans une note publiée aux *Comptes Rendus*, t. **142**, p. 1413, 1906 (*Oxydations par l'air. Problème de la comparaison des vitesses*). Il résout le problème par la construction d'un appareil à vitesse et à surface d'agitation considérables et à température maintenue constante. La construction d'un tel appareil étant bien au-dessus des ressources de mon très modeste laboratoire je me bornerai à n'utiliser que la région des expériences où, par suite des conditions réalisées, les vitesses d'oxydation sont bien inférieures à la vitesse de dissolution de l'oxygène.

Appareil. — J'utilise le dispositif dont on trouvera la description dans une note publiée en collaboration avec M. A. Job dans le *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1er août 1909 (Type simplifié d'uréomètre à volume constant). Il se compose essentiellement d'un flacon dans lequel on peut produire, au moment voulu, le mélange des liquides réagissants; ce flacon est relié à un manomètre par un caoutchouc. Pour l'étude des dégagements gazeux instantanés on agite le flacon à la main, le mélange des liquides une fois réalisé. Pour l'étude d'un dégagement ou d'une absorption lents on monte le flacon sur un agitateur. Si le mercure de la branche libre du manomètre porte un flotteur agissant sur un levier muni d'un style, ce dernier peut inscrire toutes les particularités d'une absorption ou d'un dégagement gazeux dans l'atmosphère du flacon, sur un cylindre enregistreur animé d'un mouvement de rotation uniforme. (Diamètre du cylindre = 93 mm, un tour en 104 minutes.) Dans l'appareil que j'ai employé les absorptions se traduisent par des ascensions du style. L'appareil est préalablement rempli d'oxygène sous une pression en rapport avec l'amplitude du manomètre.

I. — *Etude de l'oxydation de l'hydroquinone en milieu alcalin.*

La figure 1 représente des courbes obtenues dans les conditions suivantes : Dans toutes les expériences relatives à ces courbes le

volume total du liquide est de 23 cc. dans lesquels il y a 20 cc. d'une solution à 1 0/0 d'hydroquinone commerciale (Lumière) et 3 cc. d'eau distillée renfermant :

5	gouttes	d'une solution de soude	à 7,5 p. 100	pour la courbe	1
7	—	—	—	—	2
9	—	—	—	—	3
11	—	—	—	—	4

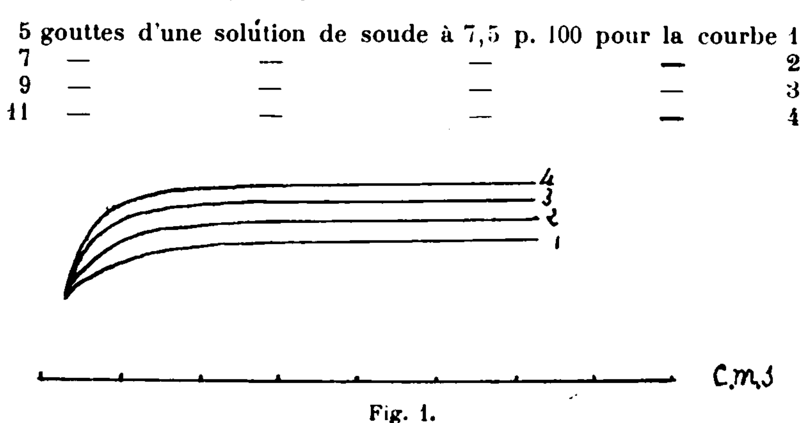


Fig. 1.

On voit que toutes ces courbes se terminent asymptotiquement à des horizontales dont les ordonnées s'accroissent de quantités sensiblement égales pour des accroissements égaux de l'alcalinité du système. Donc, la quantité d'hydroquinone oxydée mesurée par l'oxygène qui a été employé à cette oxydation dépend, pour un excès d'hydroquinone, de la quantité des ions (OH) disponibles dans le système, variant régulièrement avec celle-ci. Quelques auteurs attribuent aux ions (OH) le rôle de catalyseur dans l'oxydation de l'hydroquinone. On voit que cette conception est absolument fausse : les ions (OH) participent à la réaction, disparaissent du fait de la réaction et la limitent ainsi.

Dans toutes ces expériences, quelle que soit l'alcalinité initiale du système on arrive à une solution nettement acide au tournesol.

II. — *Influence du manganèse sur l'oxydation de l'hydroquinone en milieu alcalin.*

On connaît le rôle attribué au manganèse dans les phénomènes oxydasiques et la divergence des opinions à ce sujet :

a) *Les ions (OH) sont en excès par rapport à l'hydroquinone.* — Dans les expériences représentées par le graphique de la figure 2 le volume total est encore de 23 cc. dans lesquels il y a 5 cc. de la même solution d'hydroquinone à 1 0/0 et 3 cc. d'une solution de soude à 30 0/0 environ mais 15 cc. d'eau distillée pour la courbe supérieure (2) et 14 cc. seulement avec 1 cc. d'une solution de *sulfate de manganèse* à 1 0/0 pour la courbe inférieure (1). Pour les raisons déjà exposées on ne tiendra compte que de la partie des courbes après leur inflexion. On voit très nettement qu'à aucun moment la présence du manganèse ne détermine une augmentation de la vitesse d'oxydation, que même elle semble avoir soustrait à

l'oxydation une certaine quantité d'hydroquinone. En tout cas, dans les conditions des expériences, il n'est pas possible de voir

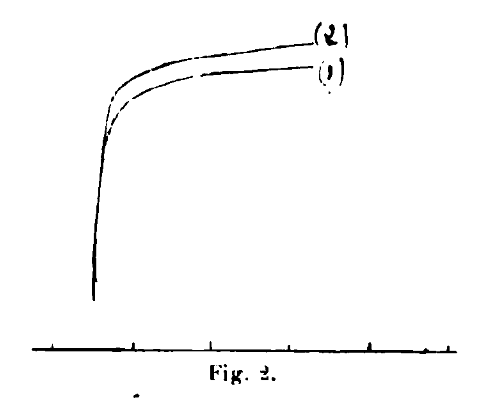


Fig. 2.

dans le manganèse un excitateur d'oxydation pour l'hydroquinone.

b) *L'hydroquinone en excès par rapport aux ions (OH), fig. 3.* — Ces courbes de la figure 3 ont été obtenues dans les conditions

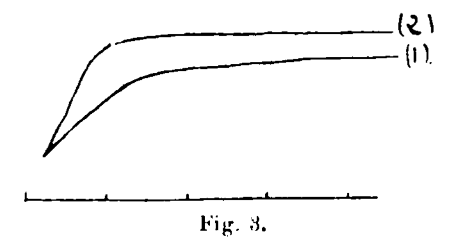


Fig. 3.

suivantes : Volume total = 23 cc. contenant 10 cc. de la solution d'hydroquinone à 1 0/0, 10 cc. d'eau distillée et 3 cc. d'une solution de soude renfermant 5 gouttes d'une solution de soude à 0.4 0/0 pour la courbe (1) ; pour la courbe (2) même volume total, même quantité d'hydroquinone, même quantité de soude, mais 9 cc. d'eau distillée et 1 cc. de la solution de sulfate de manganèse à 1 0/0.

La comparaison des deux courbes montre nettement que l'addition de manganèse augmente et la vitesse d'oxydation et la quantité d'hydroquinone oxydée. Nous avons vu plus haut que le Mn ne pouvait être considéré comme un catalyseur d'oxydation ; nous connaissons, d'autre part, son aptitude à la fixation d'ions (OH) (réaction nettement acide des solutions des sels de Mn à acides forts) ; il est dès lors facile de comprendre son rôle ici. Dans le complexe probable (hydroquinone + Mn + OH + O^2), à existence éphémère, dont la rupture donnera le système stable final, il sert de trait d'union entre l'hydroquinone et les ions (OH), activant en quelque sorte ces derniers. De plus, la présence du Mn augmente sensiblement la quantité d'hydroquinone oxydée (niveau plus élevé de la partie horizontale de la courbe correspondante). Comme cette

oxydation consomme des ions (OH) il est vraisemblable que l'acidité qui limite la réaction doit être plus élevée lorsqu'intervient le Mn, de même que la solution de SO^4Mn dans l'eau neutre a une réaction acide.

Si ces considérations sont exactes, tout métal qui réunira comme le manganèse ces deux propriétés d'avoir un hydrate d'oxyde à propriétés de base faible et de pouvoir former avec l'hydroquinone, O^2, les ions (OH), un complexe instable aura sur l'oxydation de l'hydroquinone le même effet que le manganèse.

Il est facile de vérifier que le fer et le cuivre donnent dans les conditions précisées plus haut des courbes dont l'allure est la même que celle des courbes que fournit le manganèse. Il en est probablement ainsi de beaucoup d'autres métaux.

Une autre conséquence que vérifie encore l'expérience est que, si on empêche l'acidité qui limite la réaction, par addition de CO^3Ca par exemple au liquide, l'oxydation se poursuivra avec une vitesse dépendant de la rapidité d'attaque du CO^3Ca par les produits acides de la réaction. En effet, dans ce cas, la courbe ne se termine plus par une partie horizontale, elle continue son ascension.

III. — *Influence d'un oxydase sur l'oxydation de l'hydroquinone.*

J'ai utilisé l'oxydase retirée des feuilles de luzerne. Le jus exprimé des feuilles écrasées est traité par son volume et demi d'alcool fort. Le précipité obtenu redissous dans l'eau est, après filtration, traité encore par l'alcool. On obtient une pâte grenue qui, séchée dans le vide sec, est remise en suspension pour l'emploi. Je suis reconnaissant à M[lle] Mettey, préparateur de Chimie agricole à la Faculté des Sciences, de l'aimable obligeance avec laquelle elle m'a évité la partie la plus fastidieuse de cette manipulation.

Il paraît que l'oxydase de luzerne ne renferme pas de manganèse. On va voir que cela est parfaitement indifférent au point de vue spécial qui nous occupe.

La figure 4 donne deux courbes représentant, l'une, la courbe (1),

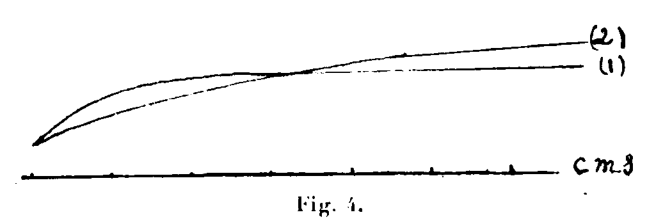


Fig. 4.

l'oxydation spontanée de l'hydroquinone en milieu alcalin (10 cc. d'eau, 10 cc. de la solution d'hydroquinone, 3 cc. d'eau renfermant 5 gouttes de la solution de soude à 0.4 0/0), l'autre (2), l'oxydation de l'hydroquinone dans les conditions ci-dessus mais avec, en plus, addition au liquide d'un peu de la poudre oxydasique. On voit

que, au début, l'addition d'une oxydase semble diminuer l'oxydabilité de l'hydroquinone. résultat, à première vue, paradoxal, mais qu'ensuite la courbe représentative du phénomène au lieu de s'infléchir pour devenir horizontale, *continue régulièrement son ascension.*

Il y a donc une différence essentielle entre l'action du Mn ou d'un autre métal et l'action de l'oxydase de luzerne. Toutes les deux, on le sait, nécessitent une certaine alcalinité du milieu; mais tandis que dans le premier cas il y a consommation des ions (OH) existant dans le liquide activés par le métal, il n'en est pas ainsi dans le second cas. Le mode d'oxydation dans les deux cas n'est donc pas le même et chacun doit donner des produits d'oxydation différents. Que, dans les cendres de l'oxydase de luzerne, on trouve ou non des métaux, il est impossible de leur attribuer les propriétés de l'oxydase.

Lorsqu'on reprend l'expérience en soumettant au B.-M. à 100° pendant 10 minutes le liquide oxydasique employé, la courbe obtenue prend la même allure que dans l'oxydation spontanée de l'hydroquinone mais la partie horizontale terminale est abaissée. Il semble que le produit oxydasique chauffé, en même temps qu'il a perdu ses propriétés oxydasiques, a fixé une certaine quantité d'ions (OH) ainsi rendus inutilisables pour l'oxydation de l'hydroquinone:

Il en est de même lorsqu'on étudie l'influence de l'oxydase en milieu assez fortement alcalinisé. L'oxydase perd très rapidement ses propriétés oxydasiques mais fixe encore des ions (OH) (1). Ces particularités nous permettent d'expliquer l'apparence paradoxale des courbes de la figure 4. L'oxydase, l'hydroquinone, *un certain nombre d'ions OH* forment le complexe instable dont l'existence momentanée permet le passage au système final. Mais dans la rupture du système intermédiaire ces (OH) restent fixés sur l'oxydase, ne sont pas consommés, à l'inverse de ce qui se passe

(1) On retrouve la même allure de courbes lorsque dans les mêmes conditions de concentration en hydroquinone et alcali (20 cc. de la même solution d'hydroquinone, 1 cc. d'eau, 3 cc. de la solution de soude à 0.4 0/0 d'une part, d'autre part mêmes doses d'hydroquinone et d'alcali mais 1 cc. de solution de SO^4Mn à 1 0/0 au lieu de 1 cc. d'eau) on étudie l'influence de la présence du Mn. On retrouve comme dans le cas où les ions (OH) sont en grand excès par rapport à l'hydroquinone que la courbe obtenue avec Mn se termine au-dessous de l'autre. Donc, dans ces conditions non plus, le Mn ne peut être taxé de catalyseur d'oxydation, son intervention diminuant la quantité d'hydroquinone oxydée, de plus, ces faits confirment le rôle que je lui ai attribué sur les ions (OH). Lorsque l'alcalinité est suffisante pour qu'il ne reste pas un grand excès d'hydroquinone après oxydation, il y a partage du Mn qui donne des ions complexes non seulement avec l'hydroquinone mais aussi avec les produits d'oxydation de celle-ci. Si ces derniers sont en quantité suffisante ils immobilisent la plus grande partie du Mn avec les (OH) correspondants qui seront soustraits à l'hydroquinone à oxyder et diminueront ainsi la quantité de cette substance qui peut être oxydée.

dans le cas de l'oxydation spontanée de l'hydroquinone, et cette oxydase peut recommencer son action.

Mais simultanément, grâce aux ions (OH) non fixés sur l'oxydase, l'hydroquinone s'oxyde de son oxydation spontanée, ce mode d'oxydation différant essentiellement du précédent en ce qu'il ne durera que tant qu'il restera dans le système des ions (OH) disponibles.

Si la proportion de ces ions fixés par l'oxydase est minime la vitesse de l'oxydation spontanée de l'hydroquinone n'en sera guère diminuée; le mode oxydasique fonctionnera simultanément; il y aura addition des effets, la courbe obtenue avec oxydase sera constamment au-dessus de celle sans oxydase, mais, tandis que celle-ci deviendra vite horizontale, l'autre continuera son mouvement ascendant. Dans d'autres conditions, c'est le cas de la figure 4, la proportion des ions (OH) fixés par l'oxydase est importante; la vitesse d'oxydation spontanée de l'hydroquinone en est sensiblement diminuée; cette diminution n'est pas compensée par l'intervention de l'action oxydasique dont la vitesse est toujours modérée; l'intervention de l'oxydase semble avoir un effet négatif au début mais son influence positive devient manifeste au bout d'un certain temps lorsque l'oxydation spontanée a cessé.

La figure 4 rend évidentes les considérations du début sur les erreurs qui peuvent résulter d'une observation imparfaite.

Imaginons l'observation arrêtée avant l'intersection des deux courbes; on conclura de l'expérience que la prétendue oxydase a un effet négatif; si l'observation s'arrête, par hasard, au moment correspondant à l'intersection des deux courbes, on conclura : il n'y a pas d'oxydase du tout; enfin si l'observation est prolongée après ce moment, on voit alors l'influence positive réelle de l'oxydase.

IV. — *Influence de l'addition d'un sel de manganèse, à l'oxydase de luzerne.*

Le mode d'étude est tout indiqué : on observera dans les mêmes conditions (excès d'hydroquinone, faible alcalinité) l'oxydation en présence d'oxydase seule dans un cas, dans l'autre en présence d'oxydase et de 1 cc. par exemple de la solution de sulfate de manganèse à 1 0/0. On constate en comparant les régions correspondantes des deux courbes après un temps suffisant pour que l'oxydation spontanée soit terminée, que le manganèse renforce nettement l'action de l'oxydase sans en modifier le caractère (ascension continue).

Pour expliquer cette influence, peut on faire intervenir l'hypothèse du peroxyde constamment décomposé puis régénéré, cédant ainsi de l'oxygène actif au corps oxydable. Rien ne la rend inacceptable mais rien ne l'autorise non plus. La présence du Mn ne modifie pas qualitativement la courbe d'oxydation. Si donc cette hypothèse était admise pour le manganèse elle devrait être admise aussi pour l'oxydase seule. On conviendra qu'elle est peu vraisemblable dans ce dernier cas.

L'hypothèse d'un mode d'action nouveau est au moins inutile.

Dans le complexe : Hydroquinone + OH + oxydase + O^2, dont la destruction constamment renouvelée donne le système final il est assez naturel que l'introduction du manganèse avec son action spéciale sur les ions (OH), démontrée par son activité en l'absence d'oxydase, amène quelque modification dans les relations des constituants du complexe intermédiaire, par suite dans sa mobilité et par suite aussi dans le temps que le système mettra pour atteindre l'état stable final (1).

En résumé et comme conclusion :

L'oxydation spontanée de l'hydroquinone en milieu alcalin donne des produits acides : lorsque l'acidité du système a atteint une certaine valeur, l'oxydation s'arrête.

Le manganèse augmente la vitesse de cette oxydation en facilitant l'action des ions (OH) sur l'hydroquinone en présence d'oxygène et augmentant quelque peu la quantité des ions (OH) que peut utiliser l'hydroquinone dans ces conditions.

L'action de l'oxydase de luzerne est toute autre. Les produits d'oxydation obtenus dans ce cas ne sont pas acides. La réaction peut donc se continuer grâce aux ions (OH) immobilisés par l'oxydase et ainsi soustraits au premier mode de réaction s'exerçant simultanément.

Sur le mode oxydasique le manganèse a une influence positive

(1) L'oxydase, catalyseur, augmente la vitesse d'une réaction qui se produit sans son intervention mais avec une vitesse faible. Il se peut que le manganèse qui augmente la mobilité du complexe intermédiaire, en présence d'oxydase, ait un effet analogue en l'absence de cette dernière et ainsi soit un catalyseur du système (hydroquinone + (OH) + O^2) se transformant suivant le mode que je continuerai à appeler oxydasique bien que l'oxydase n'intervienne plus, pour le distinguer de l'autre mode déterminant, lui, la consommation d'ions (OH). Du fait de mes expériences toutes de courte durée, on ne peut nier, *a priori*, cet effet possible du manganèse ou d'un autre métal analogue. Mais il résulte toujours de ces expériences que cette activité possible du manganèse qu'elles ne peuvent manifester, peut-être à cause de leur courte durée, n'est en rien comparable à l'activité de l'oxydase dans les mêmes conditions et que, par suite, on ne saurait confondre les deux modes d'action. Ceci est démontré, d'ailleurs, par les graphiques de la figure 5 mieux que par n'importe quel raisonnement. Les deux

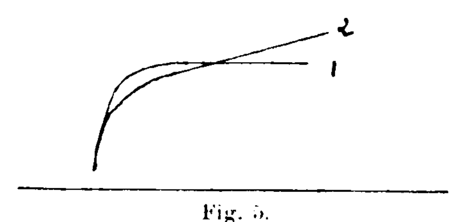


Fig. 5.

courbes sont obtenues dans les mêmes conditions et toutes deux en présence de manganèse. La seule différence est que pour la courbe 2 on a ajouté un peu de poudre oxydasique. Il est inutile, je crois, d'insister.

dont le mécanisme est vraisemblablement analogue à celui de l'influence qu'il exerce sur l'oxydation spontanée de l'hydroquinone.

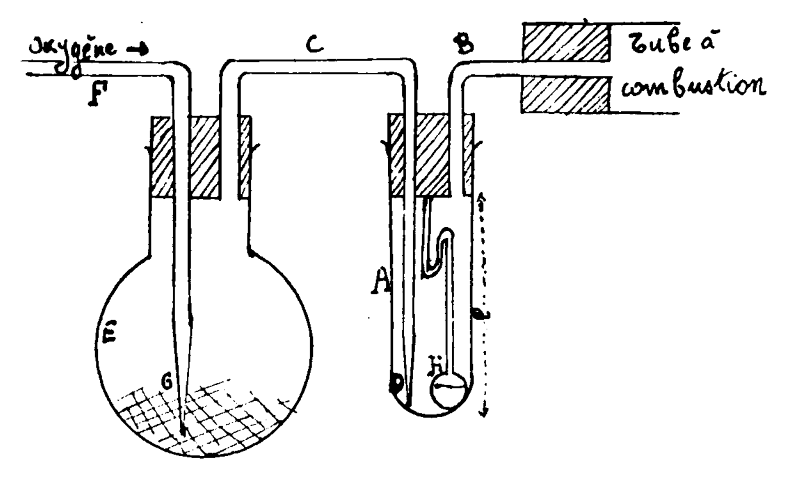
Cette étude a porté uniquement sur une oxydase de luzerne. Elle a révélé des particularités qui peuvent servir à manifester la présence de cette oxydase, différencient nettement l'action de cette dernière de celle du manganèse, par exemple, et peuvent servir même à la mesure de l'activité oxydasique, par l'étude des courbes de l'oxydation de l'hydroquinone dans des conditions bien déterminées.

Ces procédés pourront évidemment être appliqués à une oxydase quelconque avec des résultats qui, je l'espère, ne seront pas sans intérêt.

N° 135. — Procédé d'analyse des substances organiques volatiles par combustion en tube ouvert, par M. M. E. CARRIERE et C. LEENHARDT.

(24.6.1924.)

A l'avant du tube à combustion, nous mettons un dispositif particulier pour régulariser la vaporisation du liquide volatil et pour empêcher toute perte par condensation dans la partie antérieure de l'appareil à combustion. La substance est pesée en ampoule épaisse que l'on ferme à la flamme. La queue de l'ampoule en verre mince présente la forme en S figurée sur le schéma. L'ampoule H est disposée la queue en l'air, comme il est repré-



senté, dans un tube à essai A en verre épais de 1^{mm},5 qui a 9 cm. de longueur et 2 cm. de diamètre intérieur. Le tube à essai A est fermé par un bouchon que traversent les tubes abducteurs B et C. Le tube B qui part du bas du bouchon met en relation le tube à essai A avec le tube à combustion rempli d'oxyde de cuivre. Le tube C plonge jusqu'au fond du tube à esssai A, son extrémité D est effilée. L'autre extrémité du tube C débouche au ras du bouchon dans un ballon de 5 cm. de diamètre. Dans ce même ballon

arrive un tube F terminé à son extrémité G par une pointe effilée. Autour de la pointe G se trouvent disposés de petits morceaux de tubes de verre.

Le ballon E et le tube A sont parcourus par le courant d'oxygène sec destiné à la combustion. Le tube à combustion est porté au rouge avant que l'ampoule soit introduite dans le tube à essai A. L'ampoule et sa queue présentent une longueur dépassant de quelques millimètres la longueur *l* de la partie vide du tube à essai lorsque le bouchon est mis en place. Il en résulte qu'en bouchant le tube à essai A on provoque la rupture de la queue en verre mince de l'ampoule, le système étant pourtant hermétiquement clos au moment de la rupture.

L'oxygène qui parvient dans le tube A est préalablement chauffé dans le ballon E. C'est l'oxygène chaud, qui, en entourant l'ampoule provoque la vaporisation lente du liquide volatile. Le courant gazeux étant ascendant et l'oxygène qui arrive étant chaud, on n'a pas à craindre de perte de substance par condensation de vapeur dans le ballon E ou dans le tube C. On réalise d'ailleurs, un courant rapide d'oxygène empêchant toute condensation vers l'avant en effilant l'extrémité du tube C. L'extrémité G du tube F est aussi effilée pour avoir, de même, un courant gazeux rapide à l'arrivée de l'oxygène dans le ballon E.

Quand tout le liquide a été vaporisé on soumet le tube A à une série de chauffages intermittents. Ainsi on fait dilater l'oxygène de l'ampoule H. Cet oxygène sort de l'ampoule en entraînant des traces de vapeur encore existantes du corps à doser. Par refroidissement l'ampoule se remplit d'oxygène. On pratique ainsi plusieurs chauffages suivis d'autant de refroidissements.

Ce dispositif peut être réalisé facilement au moyen du matériel dont on dispose couramment dans les laboratoires.

N° 136. — Dispositif pour la caractérisation chimique des gaz; par J. F. DURAND.

(6.7.1924.)

Dans l'analyse qualitative, on a souvent à vérifier la nature du gaz qui se dégage dans une réaction que l'on effectue sur la substance étudiée, placée dans un tube à essais.

Quelquefois on se contente de faire couler sur la paroi interne du tube à essai quelques gouttes d'un réactif du gaz dont on veut déceler la formation. Ce procédé présente plusieurs inconvénients; par exemple, il ne réalise pas le brassage du gaz avec le réactif, d'où un défaut de sensibilité.

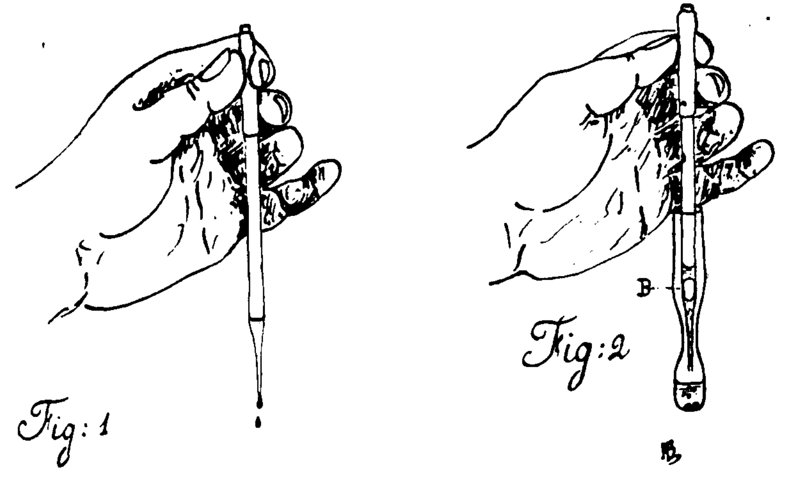
Le plus souvent, on ferme le tube à essais au moyen d'un bouchon, percé d'un trou par lequel un tube à dégagement conduit le gaz dans le réactif. L'inconvénient résulte alors, surtout lorsqu'on opère à froid, de ce que le gaz ne parvient au contact du réactif qu'après avoir chassé l'air du tube à essais et du tube à dégagement, ou s'y être diffusé. Une grande partie du gaz, sinon la totalité, échappe ainsi à la recherche; ce défaut est très marqué lorsqu'on ne dispose que d'une très faible quantité de la

substance à étudier, par exemple d'un petit cristal d'un produit chimique ou d'un minéral.

Un mode opératoire plus sensible consistera à aspirer le gaz dégagé, au fond même du tube à essais, avant qu'il ait pu se diffuser, et à le faire barboter aussitôt dans le réactif. On réalise aisément ces opérations à l'aide du dispositif suivant :

Avec un tube de verre effilé à une extrémité, un morceau de tube de caoutchouc et un bout d'agitateur, on fabrique un *compte-gouttes*, représenté sur les figures ci-jointes, et *qui constituera à la fois l'aspirateur du gaz et le vase où ce gaz doit réagir.*

Ayant prélevé avec ce compte-gouttes un peu du liquide réactif,



on en rejette une bonne partie en pressant sur le caoutchouc (*fig. 1*). *Sans modifier la pression des doigts*, on introduit la pointe effilée dans le tube à essais, un peu au-dessus du niveau où se dégage le gaz, et on laisse le caoutchouc se détendre : la dépression produite dans le compte-gouttes y fait pénétrer une bulle de gaz, B (*fig. 2*), qui, après avoir barboté, à travers la pointe effilée, dans le réactif, reste baignée par lui de toutes parts, grâce à des actions capillaires. On observe alors le phénomène caractéristique du gaz : précipité ou coloration.

Ce dispositif se prête bien à la recherche de CO^2 par l'eau de baryte, de NH^3 par la phtaléine, des vapeurs acides par le tournesol, de SiF^4 par l'eau, de NO par $FeSO^4$, de l'ozone par KI, de l'acétylène par le réactif cuivreux incolore (sels cuivreux et hydroxylamine), etc. Il n'exige qu'une faible quantité du réactif, que l'on peut conserver dans de petites ampoules de verre, renfermant la dose pour deux essais.

Les ampoules, le compte-gouttes et quelques tubes à essais — du plus petit modèle — se logent aisément, par exemple, dans un nécessaire portatif de minéralogie.

En donnant au tube à essais la forme étranglée qu'indique la figure, on peut gêner la diffusion du gaz et augmenter la sensibilité de la recherche.

LES CONSTITUANTS ACIDES
DES RÉSINES CONIFÈRES

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 7 Mai 1923.

Par M. G. DUPONT

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Directeur technique de l'Institut du Pin.

INTRODUCTION

Les térébenthines.

Les conifères doivent leur dénomination « d'arbres résineux » au suc plus ou moins abondant qui, tantôt s'écoule de leur bois, comme dans le pin, lorsqu'on entaille l'écorce, tantôt se rassemble dans des poches situées dans l'épaisseur de l'écorce, comme dans le cas du sapin. Le produit brut de la sécrétion est désigné, en France, sous le nom de « *gemme* »; on donne le nom de « *térébenthine* » au même produit lorsqu'il a subi une fusion destinée à extraire l'eau et les impuretés organiques ou minérales introduites pendant la récolte.

La *gemme* se présente en général sous l'aspect d'une masse plus ou moins fluide, ayant la consistance du miel. Parfaitement blanche, si elle est récoltée à l'abri de l'air, elle est, par les procédés ordinaires de récolte, plus ou moins colorée en jaune par des produits d'oxydation et souillée d'eau, de matières organiques diverses (feuilles, débris d'écorces et copeaux de bois, insectes divers, etc.) et de matières terreuses.

La partie solide de la gemme se montre, au microscope, constituée d'une masse cristalline. On peut, par pression, séparer cette masse cristalline du liquide visqueux qui l'accompagne. C'est cette masse, extraite *sans chauffage* de la gemme originelle, que nous appellerons le *galipot*. Sa proportion dans la gemme va en croissant graduellement du printemps à l'automne : inférieure à 40 0/0 dans les gemmes de printemps elle atteint 80 0/0 dans certaines gemmes récoltées en fin de saison sur le tronc de l'arbre. Il est vrai que, dans ce cas, le produit obtenu est beaucoup plus impur.

L'industrie ne traite pas la gemme, en général, de cette façon. Les

usines modernes commencent à transformer, la « gemme » en « térébenthine » par une fusion suivie d'une décantation et d'une filtration.

Cette *térébenthine* est un liquide jaunâtre, visqueux, qui ne cristallise plus s'il a été suffisamment chauffé; c'est, au point de vue chimique, une solution, dans un carbure terpénique volatil, l'*essence de térébenthine*, d'une *résine fixe*, produit de transformation par la chaleur du galipot préexistant dans la gemme. C'est cette térébenthine que l'industrie traite pour en séparer, à l'aide d'un courant de vapeur d'eau, l'essence de térébenthine, qui est entraînée, de la résine fixe qui reste dans la cornue.

Cette *résine fixe* se solidifie en une masse transparente, de couleur jaune plus ou moins foncée, d'aspect vitreux, cristallisable dans les conditions ordinaires; c'est la « *colophane* ».

Nous attirons l'attention sur cette distinction entre le *galipot* et la *colophane* : la *colophane* est un produit de transformation par la chaleur (150° environ) du *galipot* existant dans la gemme primitive; nous verrons, dans ce qui suivra, que cette distinction correspond à une grosse différence entre les compositions des deux produits.

Les divers conifères donnent des gemmes et des térébenthines d'aspect, d'odeur, de propriétés très différentes.

L'*essence de térébenthine* est, en général, identique pour tous les arbres appartenant à une même variété de conifères, quels que soient l'âge, l'habitat ou la saison de récolte. Elle semble caractériser la variété de l'arbre avec plus de précision que les caractères botaniques généralement donnés. En revanche, elle varie fortement d'une espèce à une autre : en général, c'est le pinène qui domine, dans la plupart des essences, avec un pouvoir rotatoire spécial à chacune d'elles : pinène *dextrogyre* dans le pin d'Alep, *lévogyre* dans le pin laricio, lévogyre et mélangé de nopinène dans le pin maritime, etc. Mais l'essence du *pinus longifolia* est principalement constituée d'un terpène particulier, le carène, à côté d'une forte proportion de sesquiterpènes; celle du *pinus pinea* est presque uniquement constituée de *limonène*, enfin celle de certains pins americains (pinus Sabiniana Douglas) ne contiennent plus que de l'heptane (1).

Une pareille complexité dans les carbures constituant les essences, laisse supposer que celle des produits solides doit être encore plus grande. Alors que les essences sont des carbures terpéniques en $C^{10}H^{16}$, en effet, les constituants solides des gemmes et des colophanes sont, en général, des acides polyterpéniques de formule commune $C^{20}H^{30}O^2$; le nombre des isomères terpéniques rencontrés dans les essences peut faire craindre l'existence d'un nombre bien plus grand d'isomères acides. Et ce qui semble devoir confirmer cette idée, c'est le nombre considérable de résultats divers et souvent contradictoires, rencontrés dans une bibliogra-

(1) On trouvera une étude d'ensemble de la composition des essences de térébenthine dans les *Annales de Chimie*, (10), t. 1, mars-avril 1924.

phie de laquelle, à première vue, aucun fait précis ne semble ressortir.

Heureusement, nous le verrons plus loin, la réalité est plus simple et, si les acides constituants des divers galipots semblent être assez nombreux, ils ont, entre eux, un grand degré de parenté car ils conduisent presque tous, par isomérisation, à un même acide, l'*acide α-abiétique lévogyre*.

Mais ces faits commencent à peine à se dégager d'un ensemble considérable de travaux dont nous donnons, à la fin de cet article, un relevé encore bien incomplet malgré son ampleur.

Nous allons essayer, dans ce qui va suivre, de dégager de cette abondante documentation les faits précis et les résultats les plus certains, et de donner un aperçu de l'état actuel de nos connaissances dans ce chapitre de la chimie biologique dont l'intérêt pratique et la simplicité apparente ont attiré et aussi, souvent, déçu tant de chercheurs.

CHAPITRE I

Les constituants du galipot et de la colophane.

I. — Historique.

Quand on consulte la bibliographie de la question, peu de sujets paraissent aussi ingrats, aussi complexes, que celui qui nous intéresse.

Les résultats obtenus, jusqu'à ces dernières années, par les divers auteurs, sont bien rarement concordants. Un seul de constituants des résines paraît être assez communément obtenu, l'*acide abiétique*, mais encore les propriétés attribuées à cet acide varient-elles, d'un auteur à l'autre, dans de telles limites qu'il est absolument impossible d'admettre que ces corps appartiennent à une même espèce chimique : tous ces *acides abiétiques* n'ont que deux points communs, l'identité de leur formule chimique et celle de leurs formes cristallines. Et l'on est alors conduit à penser avec Dufour (98) que tous ces corps ne *sont que des mélanges complexes d'isomères isomorphes*.

Il est résulté de cette complexité apparente une nomenclature assez abondante ; mais, la plupart du temps, les dénominations données ne correspondent pas à des produits chimiquement définis. Parmi tous les corps ainsi dénommés, certains sont cristallisés. S'ils ne sont pas purs, au moins sont-ils susceptibles de se ramener à un type *cristallographique*, et ce travail d'identification a été patiemment fait par M. Dufour (98) qui a pu ainsi ramener tous les acides cristallisés décrits à un nombre restreint de types cristallographiques.

Mais il y a, en outre, nous le verrons, un nombre considérable de noms d'acides donnés, plus particulièrement par Tschirch et ses élèves, à des produits non cristallisés qui ne sauraient à aucun titre correspondre à des types chimiques. Ces noms, qui pourraient se multiplier à l'infini et viennent inutilement et dangereusement

encombrer la littérature chimique, doivent, à notre avis, en être radicalement supprimés.

Pour éclairer la discussion historique qui va suivre, et permettre de comprendre les tâtonnements et les incohérences rencontrées dans la séparation des constituants des résines, nous indiquerons tout d'abord les causes, connues aujourd'hui, qui viennent compliquer le problème et gêner sa résolution; ces causes sont les suivantes :

1° On doit distinguer les constituants du *galipot* de ceux de la *colophane* : ceux-ci dérivent de ceux-là par pyrogénation ; nous appellerons, avec Dulfour, les premiers *acides térébenthéniques* et les deuxièmes *acides colophaniques* pour rappeler leur origine. Cette distinction a souvent été négligée par les auteurs et les a conduits à des résultats contradictoires.

2° Les *acides térébenthéniques se transforment en acides colophaniques*, non seulement sous l'influence de la chaleur, mais encore sous celle de diverses causes et plus particulièrement des acides; cette transformation est, pour certains, extraordinairement aisée et rapide.

3° Tous ces acides (ou du moins les principaux) ont *même formule* $C^{20}H^{30}O^{2}$. Ce sont des *isomères stéréochimiques* ayant des propriétés physiques et chimiques extraordinairement voisines.

4° Certains de ces acides sont, en outre, *isomorphes*, et ne peuvent, par suite, être séparés complètement que par un nombre infini de cristallisations. Un acide bien cristallisé ne correspondra pas forcément à un composé chimique déterminé, mais souvent à un mélange de cristaux mixtes d'isomorphes.

Même, d'ailleurs, les acides résiniques non parfaitement isomorphes semblent appartenir à des formes suffisamment voisines pour *syncristalliser partiellement*. Les cristaux ainsi obtenus ont des formes arrondies, très mal définies et ne se prêtent plus aux mesures, c'est le cas général des acides obtenus au bout d'un nombre restreint de cristallisations.

5° Tous ces acides, et plus particulièrement les acides colophaniques, sont *extrêmement oxydables*, non seulement à l'état solide et pulvérulent, mais surtout en solution. Au bout d'un certain nombre de cristallisations, dans les conditions ordinaires, ce que la cristallisation ferait gagner en pureté est perdu par l'effet de cette oxydation; on arrive donc ainsi à des produits limites de cristallisation qui sont encore loin d'être purs et dont les propriétés varient avec le soin apporté par le chercheur et le temps demandé par les opérations.

La présence de ces produits d'oxydation dans les acides isolés explique les longues incertitudes au sujet de la formule de ces acides.

Nous avons pu réduire considérablement cette action gênante de l'oxygène par l'addition, aux solution de cristallisation, d'un des anti-oxygènes signalés récemment par MM. Moureu et Dufraisse et dont les applications paraissent déjà si précieuses et nombreuses en chimie; dans la pratique nous utilisons l'hydroquinone.

Du fait des isomérisations par la chaleur et de l'oxydation, le

point de fusion ne saurait être, ici, une caractéristique précise du produit obtenu. Les caractéristiques les plus utilisées seront :

Le pouvoir rotatoire;

La dispersion rotatoire;

La forme cristalline.

Nous y joindrons, pour les acides térébenthéniques, les minima d'inversion.

Première période.

Essais d'extraction de constituants cristallographiques définis.

De toutes les recherches antérieures à 1900, recherches remarquablement exposées par M. Vèzes dans le *Moniteur de Quesneville* (27), nous ne relèverons que les principales qui sont les suivantes :

Braconnot (1808) signale le premier les propriétés acides de la colophane.

Gay-Lussac et Thénard (1810), Thomson (1821), Ure (1823) s'efforcent de déterminer la composition chimique de la colophane. La diversité des résultats obtenus montre que la colophane ne saurait être considérée comme un produit chimique de formule déterminée.

Les efforts se portent donc vers la séparation des constituants de la colophane.

Riess le premier (1814) parvient à obtenir, à partir de la colophane du pin sylvestre, un produit cristallisé : il y arrive par l'addition d'un acide fort (SO^4H^2, AzO^3H, HCl) à la solution alcoolique de la colophane.

Baup (1826) tire, de même, de la colophane du pin *abies* un acide cristallisé qu'il appelle *acide abiétique* et de celle du pin maritime un autre acide, qu'il juge différent du premier et appelle *acide pinique.*

Unverdorben (1827) baptise *acide sylvique* l'acide cristallisé qu'il extrait de la colophane du pin maritime.

Ces trois acides doivent être, aujourd'hui, regardés comme identiques à l'acide abiétique (espèce cristallographique).

Calliot (1830) entreprend de son côté l'étude des colophanes extraites de divers sapins (abies excelsa, abies pectinata, abies balsamea) et en extrait, à côté de deux résines non acides, une résine acide incristallisable qu'il appelle *acide abiétique* et qui diffère, d'ailleurs, de l'acide de Baup.

Laurent (1839), opérant uniquement par cristallisation dans l'alcool, tire de la colophane de Bordeaux une croûte cristalline qu'il appelle *acide pimarique.* Cet acide, par distillation dans le vide, donne un nouvel acide qu'il appelle *acide pyromarique* et qu'ultérieurement il identifie avec l'acide sylvique de Unverdorben.

Siewert (1859) reprend l'étude de Laurent et différencie nettement les acides *pimarique* et *sylvique.* Le 1er cristallise dans le système quadratique et fond à 155°, le 2e dans le système clinorhombique et fond à 165°.

Il regarde donc ces deux corps comme deux espèces chimiques

différentes susceptibles de se transformer, la 1re dans la 2e, par l'action de la chaleur.

Maly (1861) extrait de la colophane d'Amérique, par simples cristallisations dans l'alcool, un *acide pimarique* fondant à 165° qui, par recristallisation dans l'alcool en présence d'acide sulfurique, redonne l'*acide sylvique* de Unverdorben.

Fluckiger (1867) extrait de la *colophane américaine*, par lente digestion dans l'alcool aqueux (à 70°), un acide abiétique en grosse abondance (70 0/0). Il facilite beaucoup la cristallisation en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution alcoolique. Il attribue cette transformation à la fixation de l'eau sur un anhydride qui constituerait la majeure partie de la colophane (anhydride dont l'existence a été admise par Maly en 1861).

A partir du galipot de Bordeaux, cet auteur obtient, par le même procédé (par l'alcool seul) un acide différent du précédent par sa solubilité et le *faciès* des cristaux, il appelle cet acide *acide pimarique*. Cet auteur n'a pu retirer l'acide abiétique que de la seule colophane d'Amérique.

Duvernois reprend et précise ces résultats.

Dietrich (1883) précise les différences entre l'acide abiétique de la colophane américaine, et l'acide pimarique extrait, par simple cristallisation dans l'alcool, du galipot de Bordeaux.

Acide abiétique	Point de fusion	165°	= — 48°
— *pimarique*	—	148°	= — 56°

L'acide abiétique ne donne que des sels d'ammonium amorphes, tandis que l'acide pimarique donne des sels ammoniacaux cristallisés en fines aiguilles. L'acide pimarique donne des sels acides. Par purification des acides précédents en passant par leurs sels de soude, Haller (1885) obtient des acides présentant les caractères suivants :

Acide abiétique	Point de fusion	161-162°	= — 53°
— *pimarique*	—	149°	inactif

En résumé, à la fin de cette première période de recherches, il semble que les auteurs aient classé, sous des dénominations parfois identiques, des corps de propriétés nettement différentes. Au point de vue cristallographique on peut, d'après les mesures données ou d'après les propriétes de ces corps les classer en 2 groupes :

1° *Groupe abiétique* comportant.
- l'acide abiétique ... } de Baup.
- l'acide pinique ..... } de Baup.
- l'acide sylvique de Unverdorben.
- l'acide pyromarique de Laurent.
- l'acide abiétique de Fluckiger.

2° *Groupe pimarique* — . l'acide pimarique de Laurent, de Siewert, de Dietrich.

On peut transformer les acides du 2e groupe en ceux du premier par distillation dans le vide.

Au point de vue chimique, les deux groupes se distinguent nettement par leurs sels d'ammoniaque.

Au point de vue de la composition chimique de ces corps, TROMSDORF, LIEBIG et ROSE, presque en même temps (1855), sont conduits, par l'analyse, à attribuer à l'acide sylvique la formule $C^{40}H^{60}O^{4}$. L'existence de deux fonctions acides dans la molécule découlant de la possibilité d'obtenir des sels acides, LAURENT (1839) arrive, pour l'acide pimarique, à la même formule.

SIEWERT (1859) vérifie que ces deux acides sont bien isomères et correspondent, tous les deux, à la formule $C^{40}H^{60}O^{4}$ ou $C^{20}H^{30}O^{2}$, formule actuellement admise.

Mais les travaux qui suivent viennent apporter des doutes sur la formule de ces acides. Maly (1861) attribue à l'acide abiétique la formule $C^{44}H^{64}O^{5}$ et à la colophane celle d'un anhydride correspondant $C^{44}H^{62}O^{4}$, tandis que Duvernoy (1868) défend la formule de Laurent.

A la fin de cette 1re période historique, la plus grande incertitude règne donc encore sur la nature et sur les formules des constituants acides des résines.

2e PÉRIODE. — *Les travaux récents.*

Vers 1880, commence l'étude vraiment scientifique des constituants acides des résines. Suivons chronologiquement ces études mais en les classant suivant le but poursuivi.

a) *Essais de séparation des constituants de l'acide pimarique.* — Les très grosses différences existant entre les constantes physiques attribuées par les divers auteurs à l'acide pimarique, et le manque de formes cristallines bien nettes pour ce produit, fixent l'attention des chimistes.

CALLIOT (1874) reprend l'étude de l'*acide pimarique* obtenu par cristallisation dans l'alcool du galipot landais. Il obtient ainsi des grains cristallins de forme ellipsoïdale fondant à 125° et fortement lévogyre ($\alpha_D = -92°,7$ en solution alcoolique). Par ébullition prolongée dans l'alcool le pouvoir rotatoire de la solution baisse et l'on peut extraire de la solution deux nouveaux acides :

1° Un acide *dextropimarique* en lamelles rectangulaires fondant au-dessus de 200°; $\alpha_D = +56°$;

2° Un acide *pyromarique* (variété abiétique) fondant à 145°, $\alpha_D = -66°$.

Cette transformation se produit dans les divers solvants mais surtout dans le *sulfure de carbone*.

VESTERBERG (1887) (67-67 *bis*) reprend le travail de Calliot. Pour séparer les constituants de l'acide pimarique il utilise les propriétés de leurs savons de soude.

L'acide pimarique extrait du galipot de pin maritime, purifié par cristallisation dans l'alcool (jusqu'à ce qu'il donne un

sel ammoniacal bien cristallisé et exempt de savon gélatineux) donne, avec une solution de soude à 50 0/0, un sel de soude insoluble, cristallisé en paillettes, et un sel de soude soluble qui reste dans les eaux-mères.

Le savon insoluble, plusieurs fois recristallisé dans l'eau et séparé chaque fois des eaux-mères, est décomposé par l'acide chlorhydrique étendu et l'acide obtenu recristallisé dans l'alcool, (ou mieux dans l'acide acétique cristallisable) jusqu'à ce que le point de fusion se fixe à 210-212°.

Vesterberg obtient ainsi, avec un rendement de 1 à 2 0/0; l'acide *dextropimarique*, lamelles orthorhombiques, F. 210-212° $\alpha_D = +72°,5$, donnant un sel d'ammoniaque cristallisé très peu soluble.

Des liquides mères de cristallisation, il put extraire, mais une fois seulement et par un hasard qu'il ne put expliquer, une très petite quantité d'un second acide bien défini :

L'acide *lévopimarique*, prismes orthorombiques, F. 140-150°, très lévogyre ($\alpha_D = -272°$) donnant un sel ammoniacal beaucoup plus soluble que le précédent.

Enfin, des sels de soude solubles, Vesterberg a retiré un 3e acide lévogyre dont il n'a pas poursuivi l'étude.

Ce remarquable travail de Vesterberg mettait donc en évidence la présence, dans l'acide pimarique de Laurent, d'au moins trois acides différents.

Dans un travail ultérieur (1904-1905) (67 *bis*) Vesterberg montre que l'acide dextropimarique existe, non seulement dans le galipot français, mais dans la colophane française elle-même, ainsi que dans la résine du pin sylvestre.

Mach (1893) compare les propriétés des acides dextropimarique, lévopimarique et abiétique; il trouve :

	Acide abiétique	Acide dextropimariq.	Acide lévopimarique
Point de fusion...	153-154°	210-211°	140-150°
	— 69°96	+ 72°5	— 272°
Sels..............	Donne facilement des sels acides	Pas de sels acides	Pas de sels acides
Forme cristalline..	Triclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
a : *b* : *c* :	1,1866 : 1 : 0,9899	1,8104 : 1 : 0,6140	0,7162 : 1 : 1,8953

Mais l'analyse chimique conduit cet auteur à attribuer aux deux acides pimariques la formule $C^{20}H^{30}O^2$, et à l'acide abiétique la formule $C^{19}H^{28}O^2$. Kramer et Spilker (1900), Tschirch et Studer (1903) (63) admettent, eux aussi, cette formule pour l'acide abiétique.

Si donc les idées se précisent un peu sur la composition de la

gemme, l'incertitude règne encore sur la formule à attribuer à ses constituants acides.

C'est Paul Lévy (39) (1905), qui en se basant, non sur les résultats d'analyse élémentaire toujours faussés par la présence de produits d'oxydation, mais sur les mesures ébullioscopiques et le dosage alcalimétrique, fixe la formule aujourd'hui admise $C^{20}H^{30}O^{2}$ et cette formule est confirmée par Vesterberg (67 *bis*).

b) *Travaux de Tschirch et de ses élèves.* — A cette époque (vers 1900) viennent se placer un nombre considérable de travaux exécutés par Tschirch et ses élèves sur les diverses résines de conifères. Ces travaux viennent fortement embrouiller une question sur laquelle les chimistes venaient péniblement d'acquérir quelques lumières.

Le principe de la méthode générale d'analyse adoptée par Tschirch est le suivant (5 *bis*) :

1° La térébenthine est dissoute dans son volume d'éther puis agitée avec une solution à 1 0/0 de $CO^{3}Am^{2}$ et le traitement est repris jusqu'à épuisement;

2° La térébenthine est ensuite reprise, de la même manière que précédemment, par une solution de $CO^{3}Na^{2}$ à 1 0/0 et le traitement renouvelé jusqu'à épuisement;

3° Enfin, on épuise de la même manière la térébenthine restante avec des solutions de soude ou de potasse à 1 0/0.

Toutes les solutions alcalines ainsi obtenues sont chauffées pour en chasser l'éther, et les acides bruts en sont précipités par l'acide chlorhydrique en excès, essorés, lavés et séchés à l'air, sur des papiers filtres, à l'abri de la lumière.

Enfin, la partie neutre de la térébenthine contient l'essence que l'on sépare par entraînement à la vapeur d'une résine neutre, le *résène*. C'est là le point intéressant de la méthode de Tschirch qui permet d'isoler ce *résène*, constituant neutre des résines. Toutes les résines contiennent des proportions de résène variables mais voisines de 5 0/0; nous ne reviendrons pas sur l'étude de ces constituants incristallisables, neutres, de nature chimique très mal définie, et qui proviennent sans doute, au moins en majeure partie, de l'oxydation de l'essence de térébenthine.

Quant aux acides ainsi obtenus par Tschirch, ce que nous avons déjà dit sur la grande oxydabilité des acides de la gemme, de leur forte instabilité vis-à-vis des acides et de la chaleur, doit rendre fort sceptique sur la valeur des résultats que fournira cette méthode. Ces auteurs arrivent, en effet, à des acides en général non cristallisés et non homogènes: la plupart du temps ils cherchent à en séparer des portions plus homogènes en utilisant les différences de solubilité de certains sels (en général de plomb) desquels ils régénèrent les acides. A partir de chaque térébenthine ils obtiennent ainsi, en général, 6 ou 8 fractions, la plupart non cristallisées et ne présentant aucun des caractères d'un corps chimiquement pur. Cependant, ces auteurs attribuent, par l'analyse, une formule à chacun de ces corps et le baptisent d'un nom rappelant son origine.

C'est ainsi qu'à partir de la térébenthine de Bordeaux, Tschirch et Brüning (8 *bis*) ont extrait les acides suivants :

	Dénomination	Etat	Point de fusion	$[\alpha]_D$	Formule	Proportions 0/0
Extraction par CO^3Am^2 (13 extractions)......	Ac. pimarinique	Amorphe	118-119°	0	$C^{14}H^{22}O^2$	6 à 7
Extraction par CO^3Am^2 (23 extractions) (acides séparés par dissolution des sels de plomb dans l'alcool et retour à l'acide par SO^4H^2)	Ac. pimarique	Cristall.	144-146	0	$C^{20}H^{30}O^2$	8 à 10
	Ac. α-pimarolique	Amorphe	90-91°	0	$C^{18}H^{26}O^2$	48 à 50
	Ac. β-pimarolique	Amorphe	89-90	0	$C^{18}H^{26}O^2$	
Résène	Bordorésène	Amorphe visqueux				5 à 6
Essence de térébenthine.....						25 à 26

Il serait évidemment illusoire de chercher à identifier deux acides ainsi obtenus à partir de deux térébenthines différentes, en sorte que ce procédé de nomenclature (sans doute logique dans les sciences naturelles) a conduit ses auteurs à dénommer 45 acides résiniques nouveaux comme suite à l'étude d'une dizaine de résines seulement (7 *bis*). Il n'y a d'ailleurs aucune raison pour ne pas multiplier à l'infini ces dénominations en variant les méthodes de dédoublement des produits obtenus.

Ces méthodes ont donc conduit à une littérature importante et à une nomenclature embrouillée, qui nous semblent sans intérêt au point de vue chimique.

c) *Travaux de Klason et Köhler.* — Beaucoup plus importants que ceux de Tschirch, au point de vue chimique, sont les travaux publiés par Klason et Köhler d'abord (69) (1906), et Köhler seul par la suite (76) (1911).

Les travaux de Vesterberg n'avaient en effet fourni à cet auteur qu'une quantité très faible d'acide *dextropimarique* (2 0/0) et une fois seulement, par un hasard heureux de cristallisation, 1 gr. d'*acide lévopimarique.* L'existence de ce dernier corps, en particulier, serait restée douteuse si, 20 ans plus tard, Klason et Köhler ne l'avaient retrouvé en très forte proportion dans une résine particulière rare, la résine d'hiver du *sapin rouge* (picea excelsa). Cette résine, trouvée dans des boursouflures de l'écorce du sapin, a une

composition assez variable, mais certains échantillons récoltés par Köhler se trouvèrent constitués d'un acide résinique à peu près pur que cet auteur identifia avec l'acide lévopimarique décrit par Vesterberg. Cette source relativement abondante permit à Köhler d'étudier cet acide et, en particulier, de montrer sa transformation en acide abiétique par la chaleur. Les acides sapiniques, qui accompagnent les acides pimariques, sont, d'après cet auteur, beaucoup plus sensibles à la chaleur et à l'oxydation que ces derniers.

d) *Séparation des constituants de l'acide abiétique.* — Les travaux de Vesterberg venaient de montrer que les différences de propriétés de l'acide pimarique devaient être attribuées à la complexité de cet acide.

Les différences n'étaient pas moins fortes entre les propriétés des acides abiétiques des diverses provenances; c'est ainsi que l'on trouve, parmi les chiffres donnés par les divers auteurs, ceux qui sont relevés dans le tableau I (p. 1220).

Tous ces corps ont une même forme cristalline d'après Duffour. Ils constituent donc une espèce cristallographique définie qui les fit longtemps considérer comme une espèce chimique.

L'idée du fractionnement possible de l'acide abiétique revient à Klason et Köhler (69).

Ces auteurs reconnaissent que les acides abiétiques (acides colophoniques) retirés des colophanes sont des produits de transformation par la chaleur des acides résiniques (acides sapiniques) contenus dans la térébenthine. il doit exister, d'après ces auteurs, au moins deux acides abiétiques :

1° Un acide abiétique lévogyre, acide α-colophanique;

2° Un acide abiétique dextrogyre, acide β-colophanique. Ces acides sont isomorphes et les acides abiétiques décrits par les divers auteurs seraient, en général, un mélange de ces deux variétés.

Köhler (76) (1911) parvient même à séparer, du produit de l'action de la chaleur sur l'acide lévopimarique, un acide colophanique inactif, qu'il considère comme non isomorphe des précédents (orthorhombique) et beaucoup plus soluble dans l'alcool. Nous montrerons plus loin qu'il y a lieu de penser que cet acide est, au contraire, isomorphe des précédents et s'identifie avec l'acide alepabiétique.

Mais aucune des variétés ainsi obtenues n'est encore parfaitement pure.

Köhler, par cristallisations successives, obtient un acide colophonique de pouvoir rotatoire — 94° et fondant à 171-172°.

Schulz, plus récemment (80) (1917) reconnaît que l'acide chlorhydrique, agissant sur une solution alcoolique de colophane, produit une interversion qui fait passer son pouvoir rotatoire de + 11,8 à — 36,3. Schulz retire de cette solution des cristaux d'acide abiétique qu'il soumet à des cristallisations successives; il obtient ainsi finalement un acide abiétique présentant les caractéristiques suivantes :

$$\alpha_D = -96°,9 \text{ (sol. alc. à 10 0/0); fusion 173°}$$

Tableau I.

Acides du type abiétique.

Auteurs	Désignations	Point de fusion	$[\alpha]_D$	Origine	Procédé d'extraction
Siewert (1889)	Ac. sylvique	162°	»	Col. de Bordeaux	Alcool + SO^4H^2
Maly (1861)	Ac. abiétique	165	»	Col. américaine	Alcool
Fluckiger (1867)..........	—	135–150°	»	—	Alcool + HCl
Dietrich (1883)...........	—	165°	— 48°	—	Alcool
Haller (1885)	—	115–162°	— 53	—	Alcool
Mach (1893).............	—	153–154	— 66,66	—	Alcool + HCl
—	—	153–154	— 69,96	Col. de Bordeaux	Alcool + HCl
Schkateloff (1908).........	Ac. α-sylvique	160°	— 92,5	—	Alcool
—	Ac. γ-sylvique	179–180°	0	—	Dist. du précédent par la chaleur
Klason et Köhler (1906)...	Ac. α-colophanique	198–199	— 60	Rés. du sapin	Dist. du précédent par la chaleur
	Ac. β-colophanique	168–173	+ 52	—	Dist. du précédent par la chaleur
Lévy (1905)	Ac. abiétique	182°	»	Col. américaine	Chaleur
Aschan (1920)	Ac. pinabiétique	180–182°	— 30,7	Piu sylvestre	Alcalis (liq. noires de papeteries)
Ruzicka et Meyer (1921) ..	Ac. abiétique	151–152	— 60 à + 30	Col. américaine	

Les cristallisations ne touchant plus aux propriétés, Schulz considère cet acide abiétique comme une espèce chimique pure.

Nous voyons d'ailleurs que ce constituant, tiré par Schulz de la colophane américaine, est pratiquement identique à celui obtenu par Köhler à partir de l'acide lévopimarique (tiré de la résine d'hiver du sapin).

Signalons enfin que Labatut et Duffour (97) ont décrit un *constituant colophanique* volatil, qu'ils considèrent comme distinct des variétés précédentes par sa forme cristalline particulière mais qui doit, sans doute, nous le verrons, s'identifier encore avec l'acide abiétique.

e) *Distinction entre les constituants de la gemme et ceux de la colophane.* — D'après Klasou, on peut diviser les acides résiniques en 2 grands groupes; les acides résiniques naturels (acides térébenthéniques) et les acides colophaniques.

A. — *Les acides résiniques naturels*, que Duffour (93) appelle des *acides térébenthéniques*, sont les constituants acides des résines fraîches; ils peuvent se diviser en 2 sous-groupes :

1° Les *acides pimariques*, relativement stables vis-à-vis de la chaleur et peu oxydables, dont on connaît 2 types chimiquement définis :

L'*acide dextropimarique* (térébenthine de Bordeaux, t. américaine, térébenthine du pin sylvestre).

L'*acide lévopimarique* (térébenthine de Bordeaux, résine du sapin rouge).

Signalons que ces dénominations sont incorrectes car elles semblent indiquer que ces deux acides sont des inverses optiques, ce qui est inexact. Pour éviter toute confusion à cet égard, nous croyons plus logique de les désigner par les noms suivants :

Acide α-pimarique (pour désigner l'acide dextropimarique).

Acide β-pimarique (pour désigner l'acide lévopimarique).

L'acide α-pimarique (dextropimarique) est très stable vis-à-vis de la chaleur et peut distiller sans décomposition tandis que l'acide β-pimarique (lévo-) se transforme en acides colophaniques;

2° Les *acides sapiniques* beaucoup plus oxydables et plus instables vis-à-vis de la chaleur et dont aucun n'est encore isolé à l'état pur.

B. — Les *acides colophaniques* sont des produits de transformation par la chaleur, ou les acides minéraux, des acides térébenthéniques; on connaît actuellement parmi ces acides :

1° Un acide abiétique lévogyre (ac. abiétique de Schulz) seul chimiquement défini;

2° Un acide abiétique dextrogyre et isomorphe du précédent;

3° Des acides colophaniques inactifs mal étudiés.

Recherches de l'Auteur.

De grosses questions se posent encore et nous allons maintenant indiquer comment nous avons, personnellement ou en collaboration, à l'Institut du Pin, cherché à les résoudre. Ces questions sont les suivantes :

A. — *Les acides térébenthéniques se retrouvent-ils les mêmes dans les diverses térébenthines?*

Quelles sont les proportions des divers acides dans les térébenthines?

B. — *Quelles relations y a-t-il entre les acides térébenthéniques et les acides abiétiques? Chaque acide térébenthénique conduit-il à un seul acide abiétique?*

C. — *Les divers acides térébenthéniques conduisent-ils à des acides abiétiques différents?*

D. — *Sous quel état les acides résiniques se trouvent-ils dans les colophanes?*

1er Point. — *Les acides térébenthéniques sont-ils les mêmes dans les diverses résines de pin? Quelles en sont les proportions?*

Pour répondre à cette question nous avons étudié divers galipots. Nous donnons ici les résultats qui se rapportent à deux d'entre eux : le galipot du pin maritime et celui du pin d'Alep.

a) *Galipot du pin maritime* (99). — Nous avons repris les travaux de Vesterberg sur ce galipot.

En suivant textuellement les indications de cet auteur (mais en employant l'acide acétique au lieu de l'acide chlorhydrique pour régénérer les acides des savons de soude, ceci afin d'éviter l'isomérisation par HCl), nous avons obtenu finalement et avec un rendement de 1 à 2 0/0, l'*acide dextropimarique* (α-pimarique) identique à celui de Vesterberg (F. 212°, $\alpha_j = +75°,4$ en solution chloroformique à 10 0/0). Nous n'avons d'ailleurs obtenu ce résultat que grâce à quelques cristallisations dans l'acide acétique et nous avons observé (par l'application, aux pouvoirs rotatoires, de la règle de Biot) que cette cristallisation est accompagnée d'une isomérisation de l'acide β-pimarique (lévo-pimarique) présent. Des liqueurs-mères de cristallisation nous avons pu, en effet, retirer de beaux cristaux triangulaires d'acide abiétique mais jamais d'acide lévo-pimarique.

Dans ces conditions, les échecs répétés de Vesterberg pour obtenir l'acide β-pimarique (lévo-) par cette méthode s'expliquent. Par contre, nous avons pu parvenir, sans grosses difficultés, à isoler cet acide β-pimarique en alternant les cristallisations dans l'alcool fort et l'alcool faible et en suivant les séparations par l'observation du pouvoir rotatoire. Nous avons ainsi obtenu un acide β-pimarique qui s'identifie parfaitement, par ses formes cristallines et ses constantes physiques, avec l'acide lévo-pimarique de Vesterberg et de Köhler.

$$\alpha_j = -282°,4 \text{ (sol. alc.)}; \text{ fusion } 150\text{-}152°$$

Les acides α et β pimariques sont-ils les seuls constituants de l'acide pimarique purifié extrait par Vesterberg des sels de soude.

La faiblesse des rendements en acides purs finalement obtenus à partir de l'acide pimarique, ne permet même pas de conclure qu'ils en sont les constituants principaux. Pour répondre à cette question

nous avons appliqué la méthode d'analyse physique de Darmois (Thèse Doctorat, Paris 1910) qui nous a, par ailleurs (5), rendu tant de services pour l'étude des constituants des essences de térébenthine.

Soient 2 corps A, B et un mélange C contenant p gr. de A et q gr. de B. La loi de Biot nous apprend que le pouvoir rotatoire du mélange doit être :

$$[\alpha]_C = \frac{p[\alpha]_A + q[\alpha]_B}{p+q} \qquad (1)$$

$[\alpha]_A$, $[\alpha]_B$ et $[\alpha]_C$ et étant respectivement les pouvoirs rotatoires de A, B et C.

Choisissons deux longueurs d'onde, λ_1 et λ_2 ; portons en abscisses les longueurs d'onde et en ordonnées les pouvoirs rotatoires correspondants (*fig.* 1). Soient A_1 et A_2 les points relatifs au corps A ; B_1 et B_2 ceux relatifs au corps B, enfin C_1 C_2, ceux relatifs au mélange C.

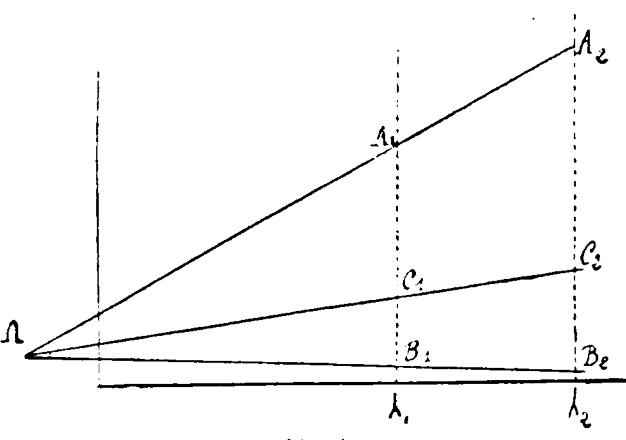


Fig. 1.

Traçons les droites A_1 A_2, B_1 B_2, C_1 C_2 ; on peut écrire l'équation (1) sous la forme :

$$\frac{[\alpha]_A - [\alpha]_C}{[\alpha]_C - [\alpha]_B} = \frac{q}{p} = \frac{AC}{BC}$$

Ce rapport est donc indépendant des longueurs d'ondes et, en particulier, pour les longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 on doit avoir :

$$\frac{A_1C_1}{B_1C_1} = \frac{A_2C_2}{B_2C_2}$$

La droite C_1 C_2 doit donc passer par le point de rencontre Ω des droites A_1 A_2 et B_1 B_2.

Cette condition doit être également réalisée pour deux autres valeurs quelconques de λ.

S'il y avait trois corps, dans le mélange, les droites ne seraient évidemment concourantes que si celle relative au 3[e] corps passait

aussi par Ω. Cette condition ne se trouverait plus en général réalisée pour d'autres valeurs de λ.

Donc si, inversement, les diverses fractions, tirées d'un mélange donnent des droites C_1 C_2 concourantes, et ceci quelles que soient les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 choisies, nous serons autorisés à affirmer que le mélange ne contient que deux constituants.

L'application de cette méthode aux diverses fractions de cristallisation dans l'alcool de l'acide pimarique, montre, avec toute la rigueur compatible avec la précision des mesures, que *cet acide pimarique peut être regardé comme exclusivement formé d'un mélange d'acide α et d'acide β-pimarique.*

Nous verrons d'ailleurs plus loin que nous avons pu contrôler cette conclusion par l'étude de l'inversion de ces mêmes fractions sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'application de la règle de Biot nous donne, d'autre part, la possibilité de déterminer la proportion des deux constituants α et β. L'acide pimarique, tel que nous l'avons obtenu régénéré des sels de soude, avait pour pouvoir rotatoire :

$$\alpha_J = -153°,4$$

Si n et $(1 - n)$ sont respectivement les proportions d'acide β-pimarique ($\alpha_J = -282°,4$) et d'acide α-pimarique ($\alpha_J = +63°,5$ en solution alcoolique à 2 0/0), on peut tirer de l'équation (1) précédente :

$$x = 0,627 \qquad 1 - x = 0,373$$

Donc l'acide pimarique purifié par les sels de soude contient 63 0/0 d'acide lévopimarique et 37 0/0 d'acide dextropimarique.

En outre de ces acides pimariques, le galipot de pin maritime contient des *acides sapiniques* dont les sels de soude ont été séparés, grâce à leur solubilité dans l'eau, de ceux des acides pimariques, qui sont pratiquement insolubles. Les acides, régénérés par l'action de l'acide acétique, ont comme pouvoir rotatoire (sol. à 5 0/0 dans l'alcool) $\alpha_J = -60°,7$.

La cristallisation dans l'alcool sépare des fractions cristallisables en sphérolithes, moins solubles et plus actives, de fractions plus solubles, moins actives donnant de petits cristaux prismatiques. L'instabilité de ces produits ne nous a pas encore permis d'obtenir de constituant défini, mais il semble bien que l'on ait là deux constituants principaux seulement, dont la proportion totale, dans le galipot, atteint les 2/3 environ.

b) *Galipot du pin d'Alep* (104). — Nous avons pu déterminer au moins approximativement, la composition du galipot d'Alep. La gemme étudiée par nous était une gemme espagnole, d'origine sûre ; elle nous a donné à la presse :

	kg
Partie liquide	4,100
Galipot sec	6,910

Les séparations par cristallisation, telles que nous les avons appliquées au cas du galipot de pin maritime, ne conduisent à

aucun résultat satisfaisant : en poursuivant ces cristallisations jusqu'à pouvoir rotatoire constant, on arrive finalement à l'acide abiétique dont la présence paraît attribuable à l'isomérisation des acides préexistants. La séparation des constituants ne peut donc être obtenue qu'en opérant sans chauffage et en réduisant au minimum les traitements par les solvants.

Nous avons donc opéré le fractionnement en dissolvant le galipot dans le minimum nécessaire d'alcool à 96° et en provoquant des précipitations successives par l'eau. Dans chaque cas, pour réduire l'oxydation, nos solutions alcooliques étaient additionnées d'une petite quantité d'hydroquinone, comme nous l'avons déjà signalé.

Les divers précipités obtenus ont été séchés dans le vide, étudiés, puis soumis à un nouveau traitement. Nous avons ainsi obtenu le fractionnement relevé sur le tableau II.

Les pouvoirs rotatoires des diverses fractions restent très voisins; on ne peut donc suivre, par l'étude de cette propriété, la séparation. Le produit a l'air pratiquement homogène.

Mais si l'on recristallise rapidement dans l'acétone, en ne chauffant que peu, une fraction quelconque, on obtient des cristaux en général assez développés et mesurables. Si l'on étudie ces cristaux au microscope on constate qu'*ils sont un mélange de deux formes cristallines* nettement différentes : l'une de ces formes, que nous désignerons par *forme α, domine dans les fractions de tête; la 2e, la forme β, dans les fractions de cœur.*

TABLEAU II.

Fractionnement du galipot d'Alep par précipitation progressive de la solution alcoolique.

1er fractionnement			2e fractionnement			
Fractions	Poids	Pouvoirs rotatoires	Fractions	Poids	Pouvoirs rotatoires	Minima d'isomérisation
			A_1	81	— 66	— 11,2
A_0	207	— 61	A_2	41	— 63,5	
			A_3	18	— 63,1	— 16,6
			A_4	48	— 53,3	
			B_1	268	— 68,7	— 19,6
B_0	641	— 65,65	B_2	156	— 68,8	
			B_3	43	— 67,8	— 36,4
			B_4	112	— 67,50	
C_0	111	— 55,5	C_1	80	— 62,6	— 43,0
D_0	95	— 58,4	C_2	116	— 62,6	— 20,0
E_0	82	— 55,9	C_3	riche en essence		
F_0	23	— 57,6	F_1	»	— 58,75	— 24,7

Des fractions de tête, on peut retirer, par cristallisation dans l'acétone, un *acide α-alépique* pour le moment uniquement caractérisé par sa forme cristalline, orthorhombique, que nous étudierons plus loin. Des fractions de cœur (B_3) on retire de même un acide β-alépique, légèrement clinorhombique.

Ces deux acides, distinguables par leurs formes cristallines, ont des propriétés physiques et chimiques extraordinairement voisines :

	Acide α-alépique	Acide β-alépique
Pouvoir rotatoire (raies jaune et verte du mercure)........	$\alpha_J = -66°2$ $\alpha_V = -77,4$	$\alpha_J = -68°8$ $\alpha_V = -80,3$
Dispersion rotatoire	1,1691	1,167
Point de fusion................	148°	157-159°

Les sels de soude des deux acides sont solubles dans l'eau et insolubles dans un excès d'alcali; les sels des métaux lourds, en général solubles dans les solvants organiques, ont des propriétés extrêmement voisines.

En somme, les propriétés des deux acides α et β-alépiques semblent, au prime abord, identiques; ils ne semblent devoir se distinguer que par la forme cristalline.

Cependant nous avons pu trouver un procédé chimique différenciant nettement les deux acides et permettant leur dosage au moins approximatif. Ce produit est basé sur l'isomérisation de ces acides par l'acide chlorhydrique.

Isomérisation des acides alépiques. — Nous verrons dans le paragraphe suivant que l'acide lévopimarique est susceptible de s'isomériser, en solution alcoolique, sous l'influence de petites quantités d'acide chlorhydrique, pour donner naissance, tout d'abord à un acide à bas pouvoir rotatoire qui, lui-même, s'isomérise à son tour pour donner finalement l'acide abiétique.

Les acides α et β-alépiques se sont montrés susceptibles de s'isomériser dans les mêmes conditions que l'acide lévopimarique et, comme lui, de donner des stades intermédiaires de transformation; mais, alors que les points de départ (formes α et β) et le produit ultime de transformation (acide abiétique) ont le même pouvoir rotatoire, les stades intermédiaires d'isomérisation diffèrent nettement pour les deux acides. Voici (tableau III et fig. 2) les résultats obtenus en suivant dans le tube polarimétrique, l'isomérisation produite par l'addition de 1,50 d'acide chlorhydrique à des solutions à 5 0/0 des acides.

On voit que, alors que l'acide α-alépique subit, par isomérisation, une chute considérable de pouvoir rotatoire, l'acide β ne subit qu'une chute beaucoup moindre et nous verrons d'ailleurs plus loin que cette chute est attribuable à la présence, dans l'acide β étudié, d'une certaine proportion d'acide α. *L'acide β subit seulement une isomérisation lente en acide abiétique.*

Le produit final de l'opération est le même car, des solutions alcooliques finales, par addition d'eau, on a pu isoler de l'acide α-abiétique (acide abiétique de Schulz) caractérisé par sa forme

TABLEAU III.

Isomérisation des acides alépiques par 1/50 de HCl.

Acide α-alépique		Acide β-alépique	
Temps	α_J	Temps	α_J
0	— 66°0	0	— 66°8
12m	— 44,0	10m	— 62,2
17	— 38,0	16	— 60,4
24	— 32,0	23	— 59,0
32	— 27,6	30	— 57,8
47	— 21,4	46	— 55,6
1h36	— 13,0	1h33	— **55,0**
2 17	— 12,6	2 17	— 55,2
2 42	— **12,4**	2 37	— 55,6
4 15	— 14,6	4 15	— 57,2
27 30	— 49,0	27 30	— 73,2
48 00	— 65,2	48 00	— 80,0
86 25	— 84,4	86 25	— 86,0

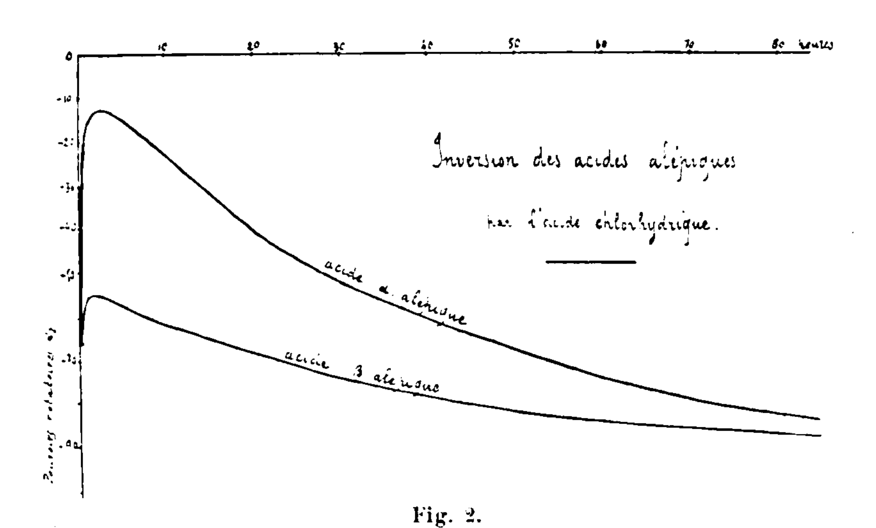


Fig. 2.

cristalline, son pouvoir rotatoire $\alpha_J = -104°$ et son point de fusion 179°.

Ce procédé d'isomérisation va nous permettre de caractériser chimiquement et de doser (au moins grossièrement) les acides α et β-alépiques dans les fractions précédemment séparés.

Nous avons, en effet, soumis chacune de ces fractions à l'isomérisation chlorhydrique et noté les valeurs minima obtenues. Ces valeurs ont été portées dans la colonne de droite au tableau II.

Les chiffres obtenus sont extrêmement significatifs. Alors que les pouvoirs rotatoires des fractions ne varient que peu et sans aucun ordre, on voit les minima partir d'une valeur faible (— 11,2) caractérisant ces fractions de tête comme de l'acide α-alépique presque pur, puis croître jusque vers les fractions C_1, riches en acide β-alépique et décroître ensuite. La décroissance des minimas dans les produits de queue est liée à un accroissement, constatable au microscope, de la proportion de l'acide α-alépique.

Analyse du galipot d'Alep. — Nous pouvons, sur ce qui précède, baser un procédé nous permettant, au moins en 1[e] approximation, de déterminer la composition du galipot d'Alep. L'étude au microscope des produits, nous montre que la partie solide de ce galipot peut être regardée comme à peu près exclusivement constituée des 2 acides α et β-alépiques.

On peut, dès lors, appliquer la règle de Biot à chaque fraction isomérisée à son minimum de pouvoir rotatoire (valeur α) : Si x est, en effet, la proportion d'acide α-alépique et α_1 son minimum propre d'isomérisation, si $(1 - x)$ est la proportion d'acide β-alépique (dont le pouvoir rotatoire α_2 n'a pas sensiblement bougé pendant la durée d'isomérisation), on a, en effet :

$$\alpha = x\alpha_1 + (1 - x)\alpha_2 \qquad \alpha_1 = -10°50 \qquad \alpha_2 = -67°$$

relation qui permet de déterminer x.

En effectuant cette détermination pour chacune des fractions obtenues, nous sommes arrivé à la conclusion que le *galipot d'Alep est formé de 3/4 d'acide α-alépique et 1/4 d'acide β-alépique.*

Nous verrons ultérieurement que cet acide β-alépique n'est d'ailleurs pas un constituant térébenthénique, mais seulement un mélange isomorphe des 2 produits d'isomérisation de l'acide α-alépique : l'acide alépabiétique et l'acide abiétique, en sorte que le galipot d'Alep doit être considéré comme *constitué d'un seul acide térébenthénique, l'acide α-alépique.*

Dans le galipot du pin Laricio un de nos collaborateurs, M. Rouin, a retrouvé, à côté d'une faible quantité d'acides α et β-pimariques, des acides sapiniques dont l'un s'identifie nettement avec l'acide alépique (par sa forme cristalline et son isomérisation chlorhydrique).

En résumé, les divers galipots diffèrent très nettement par leur composition. Certains des acides qui les constituent peuvent être communs à plusieurs résines ; c'est ainsi que Vesterberg a reconnu, nous l'avons vu, l'acide α-pimarique (dextro) dans diverses colophanes (col. américaine, col. du pin sylvestre, etc.) et que Köhler a retrouvé l'acide β-pimarique (lévo) dans la résine d'hiver du sapin, c'est ainsi encore que nous retrouvons l'acide alépique dans le galipot du pin laricio. Il est donc probable que le nombre des acides térébenthéniques est assez restreint, mais leurs proportions dans les diverses résines sont essentiellement différentes.

2e Point. — *Quelles relations existe-t-il entre les acides térébenthéniques et les acides abiétiques?*

Inversion de l'acide β-pimarique. — Vesterberg a montré que l'acide α-pimarique (dextro) est stable vis-à-vis de la chaleur et peut être distillé dans le vide sans décomposition. Nous avons vu que Köhler a constaté qu'au contraire, sous l'action de la chaleur, l'*acide β-pimarique* (lévo) se transforme en un mélange d'acides colophaniques, parmi lesquels l'*acide α-abiétique* (acide abiétique de Schulz).

Nous avons constaté que cette isomérisation, lente, mais sensible déjà, en solution alcoolique à 80°, devient très rapide dans l'acide acétique à 80° et nous avons déjà signalé que cette isomérisation conduisait à l'acide abiétique.

Mais le phénomène d'isomérisation est *beaucoup plus simple et facile à observer à froid en présence de quelques centièmes d'acide chlorhydrique.* En opérant cette isomérisation dans le tube polarimétrique lui-même, nous avons pu suivre le phénomène et eu étudier le mécanisme (99 *bis*). Le tableau IV résume les résultats obtenus représentés d'autre part, par les courbes de la figure 3.

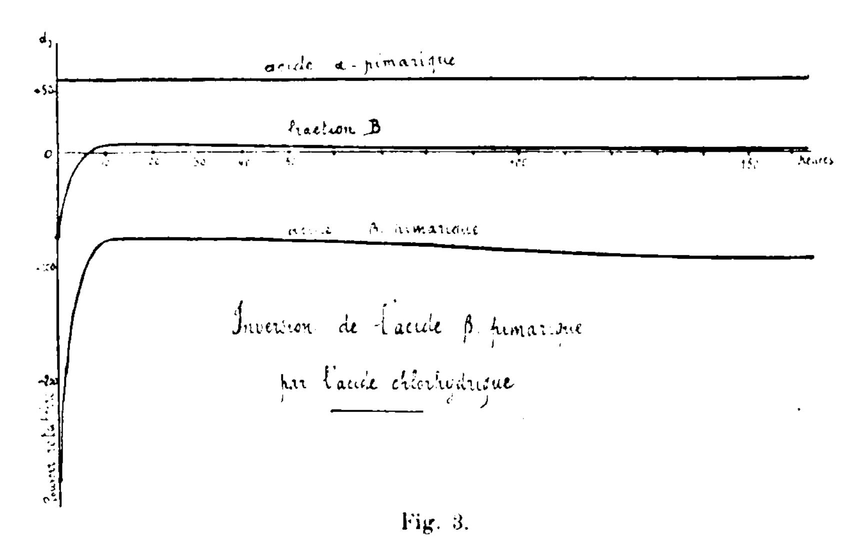


Fig. 3.

Notons d'abord que l'acide α-pimarique (dextro) ne subit aucune transformation dans les conditions de l'expérience. Pour l'acide β-pimarique (lévo) le pouvoir rotatoire baisse, en valeur absolue, passe par un minimum (au bout de 24 heures) :

$$\alpha_J = -76,4 \qquad \alpha_V = -87,6 \qquad \alpha_I = -162,2$$

puis croît à nouveau très lentement, pour atteindre asymptotiquement une valeur voisine de $\alpha_J = -100°$.

Ces valeurs sont indépendantes des quantités de l'agent d'isomé-

Tableau IV. — Isomérisation, par 1 0/0 d'acide chlorhydrique, des acides α et β pimariques, et de leurs mélanges en solution alcoolique. Temp. 13°.

Durée de l'action	Acide β-pimarique Concentration 5 0/0			Fraction A (Acide β .... 0,897; Acide α .... 0,103) Concentration 5 0/0			Fraction B (Acide α .... 0,394; Acide β .... 0,606) Concentration 2,5 0/0			Acide α-pimarique Concentration 2,5 0/0		
	$[\alpha]_J$ (1)	$[\alpha]_V$ (1)	$[\alpha]_I$ (1)	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$[\alpha]_I$	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$[\alpha]_I$	$[\alpha]_J$	$[\alpha]_V$	$[\alpha]_I$
Initial	−282,4	−329,6	−681,0	−247,0	−291,8	−603,0	− 72,8	− 84,0	−188,4	+ 63,5	+ 72,5	+137,0
10m	−254,8			−222,6			− 62,0					
25	−237,6			−209,2			− 59,2					
37	−225,6			−200,0			− 53,2					
1h00	−204,2	−239,2	−481,2	−181,6			− 45,6					
2 32	−179,2	−209,6	−421,4	− 61,6	−186,8	−383,2	− 35,2	− 45,6	− 92,0		Absolument constants	
2 05	−159,6			−139,2			− 27,2					
5 40	− 96,0	−111,8	−216,6	− 80,6	− 94,6	−179,6	− 2,4					
6 55	− 88,4			− 74,2	− 84,6		+ 0,8					
8 05	− 83,6			− 68,2			+ 3,6					
9 30	− 79,0			− 63,6			+ 4,4					
24 00	− 76,4	−87,6	−162,2	− 61,6			+ 7,6	+ 8,0	+ 14,4			
31h30	− 77,8			− 62,6	− 71,8	−136,2	+ 5,2					
51 00	− 81,8			− 67,0			+ 3,6					
78 00	»			− 70,4	− 89,2	−154,2	+ 3,6					
106 00	− 88,4			− 74,2			+ 2,4					
146 00	− 90,2			− 74,6			+ 1,0					
176 20	− 91,6	−104,8		− 76,4			+ 2,4					
242 40	− 94,2											

(6) $[\alpha]_J$ $[\alpha]_V$ $[\alpha]_I$ sont les pouvoirs rotatoires pour les raies jaune, verte, indigo de l'arc au mercure.

risation, quantités qui influent seulement sur les vitesses de transformation.

Avec 1/200e d'acide chlorhydrique, nous obtenons, en effet, après 60 heures, les valeurs maxima :

$$\alpha_J = -76,0 \qquad \alpha_V = -86,6 \qquad \alpha_I = -164,0$$

et des valeurs finales non atteintes après 28 jours, où l'on a :

$$\alpha_J = -90,2 \qquad \alpha_V = -103,2 \qquad \alpha_I = -195,6$$

Avec 1/50e d'acide chlorhydrique, le minimum $-76°,4$ est atteint en 9 heures. On peut donc dire que l'*acide lévopimarique se transforme d'abord, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en un premier acide, que nous appellerons acide pimarabiétique*, ayant pour pouvoirs rotatoires (en solution alcoolique à 5 0/0) sensiblement :

$$\alpha_J = -76,4 \qquad \alpha_V = -87,6 \qquad \alpha_I = -162,2$$

Dans ses conditions même de formation, l'acide pimarabiétique n'est pas stable, il s'isomérise à son tour très lentement pour donner une deuxième variété que nous allons montrer être identique à l'acide abiétique de Schulz.

L'acide pimarabiétique obtenu au minimum d'isomérisation n'est pas complètement pur, puisqu'il est souillé déjà par une petite quantité du produit ultérieur d'isomérisation et par de l'acide β-pimarique non isomérisé. Nos efforts pour isoler cet acide à l'état pur n'ont pas abouti, car il est beaucoup plus soluble que l'acide abiétique, en sorte que, par cristallisation, on obtient des fractions de plus en plus riches en acide abiétique; mais l'unité de forme cristalline de ces stades intermédiaires semble démontrer que cet acide pimarabiétique est isomorphe de l'acide abiétique.

Quant au produit ultime d'isomérisation, on peut l'isoler en le précipitant par l'eau de sa solution alcoolique et le recristallisant dans l'alcool.

On obtient ainsi de très belles tables cristallines présentant la forme triangulaire si caractéristique des acides abiétiques. Il fond à 172-173° et donne, en solution alcoolique, à la concentration de 3,206 0/0, les pouvoirs rotatoires suivants :

$$\alpha_J = -100,1 \qquad \alpha_V = 115,4$$

Ce corps s'identifie parfaitement, par ces constantes, avec l'acide abiétique isolé par Schulz.

Par suite, l'inversion par l'acide chlorhydrique de l'acide pimarique conduit bien, comme l'isomérisation par la chaleur, à l'acide de Schulz, et elle donne pratiquement ce seul acide comme produit final de transformation, tandis que dans la pyrogénation, la transformation se trouve compliquée du fait de l'action de la chaleur sur l'acide abiétique lui-même.

L'étude physicochimique de la réaction, nous a, d'autre part, conduit à vérifier que cette inversion de l'acide pimarique doit comporter deux réactions monomoléculaires successives suivant le schéma :

Acide β-pimarique → Acide pimarabiétique → Acide α-abiétique

Inversion des acides sapiniques. — Cette *isomérisation n'est pas spéciale à l'acide pimarique*. Nous avons observé que le mélange des *acides sapiniques* du galipot de Bordeaux conduisait à une isomérisation du même ordre : ici encore le pouvoir rotatoire commence par baisser, puis remonte jusque vers 90° et de la solution on retire encore un acide ayant les formes cristallines caractéristiques de l'acide abiétique et dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :

$\alpha_J = -99°8$ P. F. 174°

C'est donc encore de l'acide α-abiétique et l'on peut encore formuler cette transformation :

Acides sapiniques → Acides sapinabiétiques → Acide abiétique

Inversion des acides alépiques. — Nous avons vu précédemment (p. ...) que les acides α et β-alépiques, constituants du galipot d'Alep, se distinguaient précisément, en dehors de leurs formes cristallines, par la différence d'allure de leur inversion chlorhydrique.

L'acide *α-alépique*, comme les acides lévopimarique et sapiniques, subit, sous l'action de l'acide chlorhydrique, deux isomérisations successives; la première donne naissance à un acide à bas pouvoir rotatoire, que nous désignerons sous le nom *d'acide alépabiétique* et celui-ci se transforme ensuite, beaucoup plus lentement, en *acide α-abiétique* (acide de Schulz).

L'acide *β-alépique*, soumis à l'isomérisation chlorhydrique, ne subit qu'une faible baisse de pouvoir rotatoire avant de se transformer finalement en acide abiétique. Cette baisse de pouvoir rotatoire de l'acide β peut, d'ailleurs, et nous le confirmerons plus loin, être attribuée à une petite quantité d'acide α contenu et l'on est conduit à penser que cet acide β-alépique s'isomérise directement en acide abiétique.

Nous allons montrer que ce constituant cristallisé n'est autre chose qu'un mélange isomorphe *d'acide alépabiétique* et *d'acide abiétique*, en sorte que le galipot d'Alep peut être considéré comme ne contenant qu'un seul acide térébenthénique primaire, l'acide α-alépique, souillé d'une certaine quantité de ses produits normaux d'isomérisation, acide alépabiétique et acide abiétique.

Nous avons pu, en effet, ici, étudier d'assez près cet acide alépabiétique : après avoir arrêté l'isomérisation de l'acide α-alépique au moment où le pouvoir rotatoire atteint sa valeur minimum

(en neutralisant l'acide chlorhydrique), on peut précipiter progressivement par l'eau le produit obtenu. Les premières fractions recueillies sont assez fortement lévogyre ($\alpha_J = -30°$), mais les fractions suivantes sont de moins en moins actives et les fractions les plus solubles sont nettement dextrogyres ($\alpha_J = +15°$).

Toutes ces fractions sont cristallographiquement identiques et identiques à l'acide β-abiétique.

D'autre part, chacune de ces fractions soumise à l'isomérisation, conserve son unité cristallographique; ce n'est que lorsque la transformation en acide abiétique est pratiquement complète, que l'on retrouve le facies caractéristique de cet acide.

Nous verrons d'ailleurs plus loin que la forme β-alépique et la forme abiétique peuvent se ramener l'une à l'autre.

Donc, l'acide β-alépique, ainsi que toutes les variétés de même forme retirées des produits d'inversion de l'acide α-alépique, peuvent être considérés comme des mélanges isomorphes d'acide alépabiétique et d'acide α-abiétique.

Cet *acide alépabiétique* est dextrogyre. Nous n'avons pu le retirer pur de sa solution à cause de sa très grande solubilité dans les divers solvants. Mais il nous donne un exemple d'une unité chimique nettement différente de l'acide abiétique, intermédiaire entre un acide sapinique et l'acide abiétique, et qui, isomorphe de ce dernier, l'accompagne dans l'acide brut que l'on peut retirer de la colophane d'Alep, et ne pourra s'en séparer que par des cristallisations multiples.

En résumé, le galipot d'Alep ne contient qu'un seul acide térébenthénique vrai, l'*acide alépique*, et cet acide est susceptible de s'intervertir suivant la réaction :

Acide alépique → Acide alépabiétique → Acide α-abiétique

Isomorphes (Acide alépabiétique et Acide α-abiétique)

Inversion des acides sapiniques du galipot du pinus laricio. — Un de nos collaborateurs, M. G. Rouin (travail encore inédit), étudiant de même le galipot du « pin laricio d'Autriche » a trouvé, nous l'avons dit, que ce galipot était principalement formé *d'acides sapiniques* très semblables, sinon identiques aux acides sapiniques du galipot de pin maritime.

L'isomérisation chlorhydrique de cet acide a de même conduit ce chercheur tout d'abord à un produit intermédiaire qui s'est montré *identique à l'acide alépabiétique* et qui s'isomérise, à son tour, comme ce dernier, pour donner finalement naissance à de l'acide α-abiétique.

D'autre part, les mesures cristallographiques, quoique assez imprécises, semblent identifier le constituant dominant de cet acide sapinique de laricio avec l'acide alépique. Il est donc fort probable que c'est encore ce même acide alépique qui forme le constituant dominant de l'acide sapinique du galipot de pin maritime.

En résumé donc : les divers acides térébenthéniques que nous avons pu étudier, sauf l'acide α-pimarique qui est stable, s'isomé-

risent en présence de l'acide chlorhydrique pour donner comme terme ultime le même acide α-abiétique.

Ces transformations se font en deux stades et le produit intermédiaire semble être, en général, isomorphe de l'acide abiétique, mais plus soluble que lui.

Nous voyons là la raison de ces mélanges isomorphes dont l'existence a été supposée par Duffour dans les divers acides abiétiques décrits par les auteurs.

3° Point. — *Les diverses résines de conifères conduisent-elles à des acides colophaniques différents ou au même acide α-abiétique.*

Nous venons de voir que l'inversion chlorhydrique des divers acides térébenthéniques étudiés conduisent au même stade définitif, l'acide α-abiétique.

Ce résultat est-il généralisable?

Cette généralisation semble, au prime abord, assez inattendue. Les acides térébenthéniques précédemment étudiés proviennent d'arbres bien voisins comme espèces, dont les térébenthines ont des propriétés peu différentes : les essences de térébenthine du pin laricio et du pin d'Alep sont, en effet, constituées de pinène pur; mais tandis que l'essence d'Alep contient du pinène droit, celle du pin laricio contient du pinène gauche. La térébenthine du pin maritime ne diffère de celle du pin laricio que par la présence d'une certaine proportion de nopinène. Il peut donc paraître assez naturel que cette similitude de composition se reflète sur les constituants solides de la gemme, mais se conserve-t-elle quand on passe à des térébenthines de nature très différentes, comme celle du pinus longifolia (pin indien) dont le constituant principal est le carène, ou à celle du pin pignon (pinus pinéa) dont le constituant presque exclusif est le limonène?

Pour répondre à cette question, avant d'avoir étudié séparément les constituants térébenthéniques de ces divers galipots de composition sans doute compliquée, nous avons abordé, avec M. Uzac, l'étude des colophanes provenant de ces diverses variétés de pin (103).

Séparation des acides abiétiques des diverses colophanes. — Nous avons, dans chaque cas, dissous 1 kgr. de la colophane étudiée dans 1l,500 d'alcool à 95°, additionné de 10 cc. d'acide chlorhydrique et porté 20 minutes à l'ébullition. Un abondant précipité est recueilli qui est soumis à une série de cristallisations dans l'alcool jusqu'à pouvoir rotatoire constant.

Nous avons ici beaucoup facilité les cristallisations et amélioré les résultats en employant les anti-oxygènes de MM. Moureu et Dufraisse : l'addition aux solutions de cristallisation de quelques 10.000es d'hydroquinone permet d'éviter pratiquement l'oxydation et d'obtenir, en 5 ou 6 cristallisations et sans précautions particulières, un résultat meilleur que celui obtenu avec 20 cristallisations ordinaires.

Voici les caractéristiques des produits obtenus (le fractionnement

ayant été poussé, dans chaque cas, jusqu'à 6 ou 10 0/0 du produit initial) :

Origine de la colophane	Nombre des cristallisations	Rendement	α_J	Point de fusion
Colophane de pin maritime (Bordeaux)	après 6 cristal.	7 %	— 100°4	172°
Colophane de pin d'Alep (Provence)	— 11 —	9	— 105,6	173
Colophane du Pinus pinéa (Espagne)	— 7 —	19	— 101,8	172
Colophane du Pinus Laricio Austriaca (France)	— 8 —	7	— 106,0	173
Colophane de Pinus longifolia (Indes)	— 7 —	15	— 100,4	173

Nous avons, dans chaque cas, vérifié que la forme cristalline correspondait parfaitement comme les autres constantes physiques à celle de l'acide α-abiétique (1).

Toutes ces colophanes, d'origines très diverses, conduisent donc, par inversion, au même acide α-abiétique.

D'ailleurs, en reprenant les diverses fractions restées dans les eaux-mères, nous avons pu vérifier que toutes ces fractions sont constituées elles aussi, en majeure partie *d'acide abiétique* qui forme donc la majeure partie du produit d'inversion.

4e POINT. — *Sous quel état les acides résiniques se trouvent-ils dans les colophanes?*

Cette question a fait l'objet de nombreuses discussions. Maly (1861) remarquant l'impossibilité d'obtenir une précipitation d'acide abiétique cristallisé par dissolution de colophane en milieu anhydre, pensait que *l'acide abiétique* se trouvait dans la colophane sous forme d'un *anhydride* et croyait pouvoir appuyer cette hypothèse sur les résultats d'analyses de diverses colophanes. L'anhydride abiétique formerait, d'après cet auteur, 90 0/0 des colophanes.

Cette opinion est partagée par Fluckiger (1867) (qui attribue, cependant, une composition différente aux résines des abiétinées), mais elle est, au contraire, combattue par Dietrich (1883) qui trouve, à l'analyse, une teneur en carbone plus faible dans la colophane que dans l'acide abiétique.

Bischoff et Nastvogel (1890) (141), puis Esterfield et Bagley (1903)

(1) Nous savons que les légères variations rencontrées dans les propriétés physiques, sont attribuables à une élimination incomplète des constituants intermédiaires d'isomérisation, isomorphes de l'acide α-abiétique.

(64) publient sur cette question des opinions inverses basées sur des résultats contradictoires.

Les travaux plus récents de Knecht et E. Hibbert (1919) (82), semblent confirmer en tous points l'hypothèse de l'existence, dans la colophane, d'une très forte proportion d'anhydride abiétique; ils déterminent, en effet, la perte de poids de l'acide abiétique (qu'ils appellent, d'ailleurs, sans raisons, acide lévopimarique) par un long séjour à 180°. Cette perte correspond, sensiblement, à la formation d'anhydride.

Nous ferons toutefois remarquer que, d'après les travaux de Schwalbe (1905) (40) la colophane commence, dès 120°, à se décomposer lentement en dégageant du gaz carbonique. La perte de poids trouvée par les auteurs précédents ne saurait donc, sans démonstration, être attribuée uniquement à une perte d'eau.

Nous allons montrer au contraire que la transformation de la colophane en acide abiétique ne nécessite nullement l'intervention de l'eau.

On peut, en effet, transformer par voie sèche la colophane en acide abiétique de deux façons différentes :

1° *Cristallisation de la colophane par voie sèche.* — a) *Méthode de Labatut* (97). — Ce savant a réussi à obtenir la cristallisation de la colophane en la maintenant longtemps fondue, en tube scellé, à l'abri de l'air et de l'humidité, à la température de 130° environ. En opérant à plus basse température (vers 70°), la proportion de la colophane qui cristallise ainsi, atteint 70 0/0. Une simple recristallisation, dans l'alcool, de la masse cristalline, donne de beaux cristaux que Dufour a pu identifier avec l'acide abiétique par leur forme cristalline.

b) *Méthode de l'auteur.* — Enfin, nous avons pu obtenir très aisément la transformation, par voie sèche, de la colophane en acide abiétique en envoyant dans la colophane fondue (vers 150°) un courant d'acide chlorhydrique sec (pendant 20 minutes environ). La colophane se prend, par refroidissement, en une masse cristalline, en amorçant par une trace d'acide abiétique cristallin.

2° *Formation d'abiétate acide de soude.* — Nous avons observé (travail inédit) que si, dans une solution alcoolique d'acide abiétique, on ajoute le quart de la soude nécessaire à la neutralisation complète, on obtient *une précipitation à peu près intégrale de l'acide abiétique* en fines aiguilles, très aisées à essorer, d'un abiétate de formule :

$$3C^{20}H^{30}O^2,C^{20}H^{29}O^2Na$$

Les divers acides térébenthéniques, au contraire, ne donnent aucun précipité.

Si l'on traite de cette façon la colophane de Bordeaux, après l'avoir soumise à l'isomérisation chlorhydrique, on obtient un précipité qui correspond à environ 70 à 75 0/0 du poids de la colophane, et duquel on peut retirer un acide abiétique relativement pur.

Au contraire, si la colophane n'a pas été préalablement isomérisée, on n'obtient aucun précipité, même si on porte quelque

temps la solution alcoolique à l'ébullition : l'acide abiétique ne doit donc exister qu'en faible quantité dans la colophane et l'on ne conçoit pas non plus que son anhydride subsiste par ébullition avec la proportion ajoutée de soude aqueuse.

Sous quelle forme les acides résiniques se trouvent-ils donc dans la colophane? Ce que nous savons déjà sur les phénomènes d'isomérisation des acides térébenthéniques, va nous permettre de le concevoir.

Considérons, par exemple, la gemme de pin maritime. Elle contient quatre acides principaux : les acides dextropimarique, lévopimarique et au moins deux acides sapiniques.

Nous avons vu, dans ce qui précède, que si l'on fait agir sur ces corps l'acide chlorhydrique, tandis que l'acide dextropimarique reste inchangé, les trois autres acides sont isomérisés. L'isomérisation se produit, pour chacun d'eux, en deux stades successifs, le deuxième stade est commun et conduit à l'acide α-abiétique; les produits des premiers stades sont sans doute différents, mais semblent, en tous cas, isomorphes de ce même acide α-abiétique. Par suite, le galipot de pin maritime, traité par l'acide chlorhydrique, doit présenter, en cours d'isomérisation, les constituants suivants :

Acides initiaux	1er stade	2e stade
Acide dextropimarique..	»	»
— lévopimarique....	Acide pimarabiétique...	Acide abiétique de Schulz
— α-sapinique.......	— α-sapinabiétique ?	
— β-sapinique.	— β-sapinabiétique ?	
	Isomorphes	

Or, Köhler *(loc. cit.)* a montré que la chaleur, agissant sur l'acide lévopimarique, conduisait également à un acide abiétique identique à celui de Schulz. La réaction se complique, il est vrai, ici, par l'action prolongée de la chaleur sur l'acide abiétique, action qui conduit à des corps de pouvoir rotatoire moindre, mais, en gros, la transformation est du même ordre que celle obtenue avec l'acide chlorhydrique. Par suite, dans la fabrication de la colophane, qui est obtenue, somme toute, par une fusion des acides du galipot et un séjour variant de quelques minutes à 1 heure vers 150°, les transformations ci-dessus se sont plus ou moins complètement produites. Les huit acides *ci-dessus désignés doivent donc exister*, et sur ces huit, quatre au moins sont isomorphes.

Nous sommes donc en présence d'un cas tout à fait analogue à celui des verres.

La colophane est une solution solide réciproque d'un certain nombre d'acides isomorphes, comme les verres sont des solutions solides de silicates isomorphes. Comme ces derniers, dans les con-

ditions ordinaires, la colophane ne cristallisera pas avec une vitesse sensible.

Mais si nous maintenons longtemps la colophane vers 130°, ou mieux encore si, à l'état sec ou en solution, nous la traitons par un acide susceptible de produire l'isomérisation, aussitôt celle-ci se produit et fait évoluer les formes instables vers la forme définitive stable, l'acide α-abiétique. Lorsque l'isomérisation est suffisamment avancée, la colophane, qui ne contient plus que de l'acide α-abiétique mêlé de 10 à 15 0/0 d'acide dextropimarique non transformé et de quelques produits secondaires de réaction ou d'oxydation, peut cristalliser.

CHAPITRE II

ÉTUDE PARTICULIÈRE DES CONSTITUANTS CRISTALLISÉS DES RÉSINES.

I. — Formes cristallines et constantes physiques.

Nous avons vu que la forme cristalline donne, dans l'étude des constituants acides des résines, les caractéristiques les meilleures pour leur identification. Nous ne pouvons, ici, aborder l'étude cristalline de ces corps. Nous renvoyons pour cela à la très belle étude de M. Duffour sur ce sujet (98 et 100). Mais nous croyons utile de tirer de cette étude les caractéristiques des diverses formes dont la connaissance sera nécessaire au chimiste pour opérer une rapide identification. Nous y joignons les constantes physiques les plus importantes, en faisant remarquer que le point de fusion ne peut être donné avec précision, car tous ces corps subissent une transformation plus ou moins rapide à cette température.

A. — *Acides térébenthéniques.*

1° *Acide α-pimarique* (dextro-pimarique).
Point de fusion : 211-212°.
Pouvoirs rotatoires (en solution chloroformique à 5 0/0) :

Pour les raies verte, jaune indigo, du mercure $\begin{cases} \alpha_J = +\ 75°4 \\ \alpha_V = +\ 86,8 \\ \alpha_I = +\ 168,5 \end{cases}$

Le pouvoir rotatoire varie fortement avec le solvant (et ceci est général pour les acides résiniques). Pour une solution alcoolique à 2 0/0, il devient :

$$[\alpha]_J = +\ 63°5$$

La solubilité de l'acide α-pimarique dans les solvants organiques est, en général, bien inférieure à celle des autres acides résiniques.

Caractères cristallographiques. — Système cristallin-orthorhombique (de l'éther), lamelles rectangulaires (*fig.* 4), aplaties suivant *p*(001) et allongées suivant l'axe *a* ayant leurs petits côtés formés par les faces h_1(100) et leurs grands côtés par les faces e_1(011).

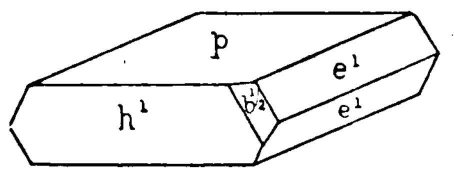


Fig. 4. — Acide α-pimarique.

On rencontre parfois des faces *m*(110) et a^1(101) (Vesterberg et Brögger, *D. ch. G.*, t. **19**, 2, p. 167; 1886).

Paramètres..... $a : b : c = 0,716 : 1 : 1,895$

Angles de normales		Observateurs
$e^1\ e^1$ (011) (01̄1)	56°	Dutfour
$h^1\ b^{1/2}$ (100) (111)	39 3 4	—
$m\ h^1$ (110) (100)	35,12	Brögger
$a^1\ h^1$ (101) (100)	71	—
$e^1\ m$ (011) (110)	59,11	—

Les axes optiques sont dans h^1 avec *c* pour bissectrice de l'angle aigu.

2° *Acide β-pimarique* (lévo-pimarique).

Point de fusion (mal défini) 150-152° par chauffage rapide.

Pouvoirs rotatoires (en sol. alcool. à 5 0/0 et pour les raies du mercure) :

$$\alpha_J = -282°4 \qquad \alpha_V = -329°6 \qquad \alpha_I = -681°0$$

Cet acide a donc un pouvoir rotatoire extrêmement élevé et très caractéristique.

Caractères cristallographiques. — Système orthorombique. D'après Brögger (cristaux de Vesterberg), cet acide se présente sous forme de prismes orthorhombiques assez volumineux, offrant l'hémiédrie holoaxe (LL'L'') présentant des faces *m* dominantes (*fig.* 5).

Puis h^1(100), *p*(001), $b^{1/2}$(11̄1) et enfin, réduites, des faces $e^{1/2}$(021) :

Paramètres..... $a : b : c = 0,810 : 1 : 0,614$

$b^{1/2}\ p$ (11̄1) (001)	44°17
$b^{1/2}\ h^1$ (11̄1) (100)	57,9
$m\ m$ (110) (11̄0)	78,2
$e^{1/2}\ p$ (021) (001)	50,42
$b^{1/2}\ b^{1/2}$ (111) (11̄1)	88,32

Dans les cristaux obtenus par nous, M. Duffour a observé un facies différent représenté par la figure 6 dans lequel les faces domi-

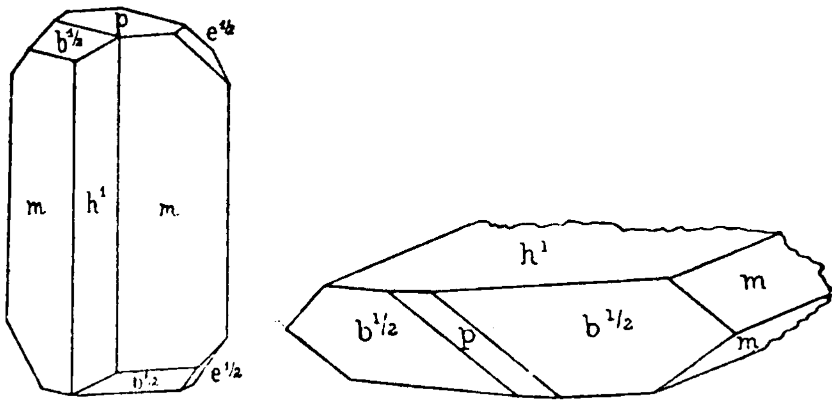


Fig. 5. — Acide β-pimarique. Fig. 6.

nantes sont h^1 et les côtés les faces m. A leur extrémité les cristaux sont terminés par des faces dominantes $b^{1/2}$, la face p ayant, en général, disparu.

M. Duffour a pu les identifier aux cristaux de Brögger par les angles :

$m\ m$	77° 1/4
$b^{1/2}\ b^{1/2}$	88 3/4

axes optiques dans h_1 avec bissectrice aiguë suivant b.

3° *Acide α-alépique.*

Point de fusion (mal défini) 148°.

Pouvoirs rotatoires :

$$\alpha_J = -66°2$$
$$\alpha_V = -77,4$$

Caractères cristallographiques. — Prismes orthorhombiques

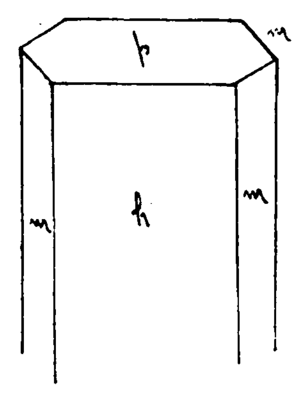


Fig. 7. — Acide α-alépique.

aplatis (*fig.* 7), les faces dominantes sont h^1, les côtés les faces *m*. Leurs extrémités sont terminées par les faces *p*.

Angles des normales :

m m .... 50°22

Tous ces acides térébenthéniques sont donc orthorhombiques et se présentent sons des facies très voisins. Ils doivent syncristalliser dans d'assez larges limites de concentration, car ils se séparent très difficilement par cristallisation et, encore assez loin de l'état pur, ils semblent cristallographiquement homogènes.

B. — *Acides colophaniques.*

1° *Acide abiétique* (acide abiétique de Schulz). — L'acide abiétique le plus pur que nous ayons obtenu (provenant de la gemme du pin d'Alep (103) présentait les propriétés physiques suivantes :

Point de fusion : 173°.

Pouvoirs rotatoires :

$\alpha_J = -109°5$ (raie jaune de l'arc au mercure)

$\alpha_V = -162,0$ (raie verte de l'arc au mercure)

$$\text{Dispersion rotatoire } \frac{\alpha_V}{\alpha_J} = 1,151$$

Variation avec les solvants. — Le pouvoir rotatoire de l'acide abiétique varie fortement avec les solvants; nous avons ainsi trouvé :

Avec un acide abiétique ayant donné dans l'alcool (solution à 5 0/0)........................	$(\alpha)_J = -101°5$	$(\alpha)_V = -117°2$
On a :		
Dans la benzine (5 0/0)...........	— 15	— 16,8
Dans le tétrachlorure de carbone (5 0/0)........................	— 64,2	— 73,5
Dans le xylène (5 0/0)...........	— 10,4	— 10,6
Dans l'acide acétique (5 0/0).....	— 71,4	— 81,6

Ces anomalies tiennent sans doute à des associations de l'acide et du solvant, associations qui, changeant l'état moléculaire, influent sur le pouvoir rotatoire.

Caractères cristallographiques. — Système *monoclinique.* — Les déterminations sont nombreuses, mais peu concordantes par suite des imperfections des faces souvent courbes.

Données de Graber (cristaux de Mach) :

Paramètress ..... $a : b : c = 1,186 : 1 : 0,990$ $\beta = 112°19'$

$m\ h^1$ (110) (100)	47°40
$m\ p$ (110) (001)	75,11
$b^{1/2}\ p$ (111) (001)	80,18
$h^1\ p$ (100) (001)	67,37
$b^{1/2}\ h^1$ (111) (100)	70,32
$b^{1/2}\ m$ (111) (110)	44,28
$b^{1/2}\ b^{1/2}$ $(1\bar{1}1)$ $(\bar{1}11)$	96,30

Clivages imparfaits g^1 et p. Caractères optiques négatifs; axes optiques dans g^1 une des bissectrices faisant 13° avec l'axe c dans l'angle aigu des axes a et c. Tous les cristaux présentent une hémièdrie holoaxe caractéristique. Nous verrons plus loin que cette notation des faces ne semble pas correcte et que ce que Graber considère comme une face p, doit être, en réalité, une face a.

Les différents facies observés se ramènent, d'après Duffour, à 3 types.

a) *Type triangulaire (fig. 8)* le plus fréquent : lamelles aplaties suivant h^1 qui domine. A gauche, hémiprisme primitif $m(1\bar{1}0)(\bar{1}\bar{1}0)$ et à droite, hémiprisme $b^{1/2}(\bar{1}11)(111)$, bases $p(001)$ très réduites et

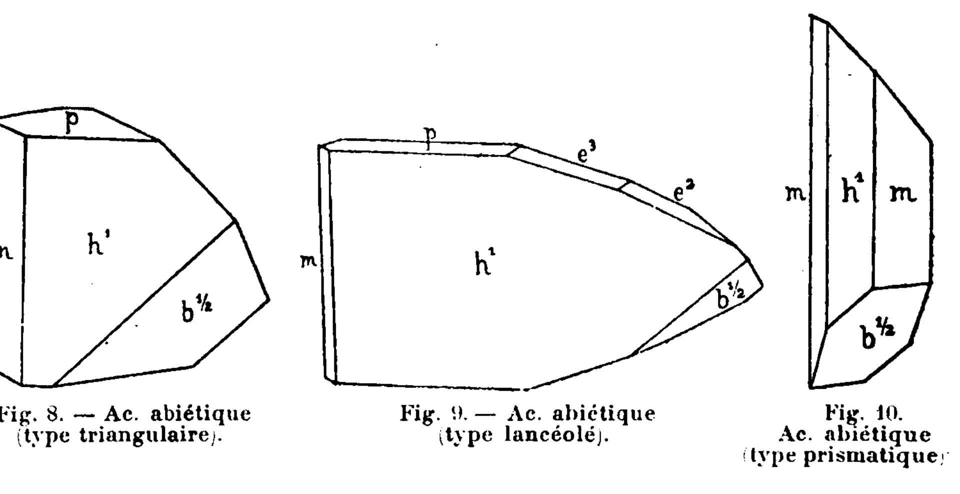


Fig. 8. — Ac. abiétique (type triangulaire).

Fig. 9. — Ac. abiétique (type lancéolé).

Fig. 10. Ac. abiétique (type prismatique).

souvent inexistantes. Les cristaux se présentent sous l'aspect d'un triangle isocèle avec angle à la base de 45° 1/4.

b) *Type lancéolé (fig. 9)*, dans lequel les faces p prennent, au contraire, un grand développement et sont prolongées par des faces e qui donnent au cristal un *contour arrondi, ogival*, très fréquent. Les faces $b^{1/2}$ sont ici très réduites et font souvent complètement défaut.

c) *Type prismatique (fig. 10)*. Ce type présente le prisme primitif m complet (110) dominant souvent sur les faces, et terminé par l'hémiprisme $b^{1/2}$.

Signalons, enfin, que ces cristaux peuvent présenter l'hémiédrie inverse sans que le signe optique soit inversé (Duffour 101) et que même l'hémiédrie peut complètement disparaître.

2° *Acide alépabiétique* (et acide β-alépique). -- Cet acide est dextrogyre, mais nous l'avons toujours obtenu plus ou moins chargé d'acide abiétique, avec lequel il syncristallise. Il est beaucoup plus soluble dans les divers solvants organiques que les autres acides résiniques, aussi ne peut-on l'obtenir pur. L'acide le plus dextrogyre obtenu donnait :

$$\alpha_J = + 15°$$

mais était souillé, en outre d'un peu d'acide abiétique, de produits d'oxydation concentrés avec lui dans les liqueurs-mères de cristallisation.

Point de fusion, mal défini, varie avec le pouvoir rotatoire.

Pour l'acide β-alépique ($\alpha_J = -68°,8$, $\alpha_V = -80°,3$), ce point de fusion est à 157-159°.

Forme cristalline. — Prismes monocliniques aplatis quasi-orthorhombiques — face dominante h^1. Hémiédrie assez fréquente avec, à gauche, l'hémiprisme *m*, à droite, l'hémiprisme e^1 — bases $p(001)$ parfois réduites comme dans l'acide abiétique, parfois, au contraire,

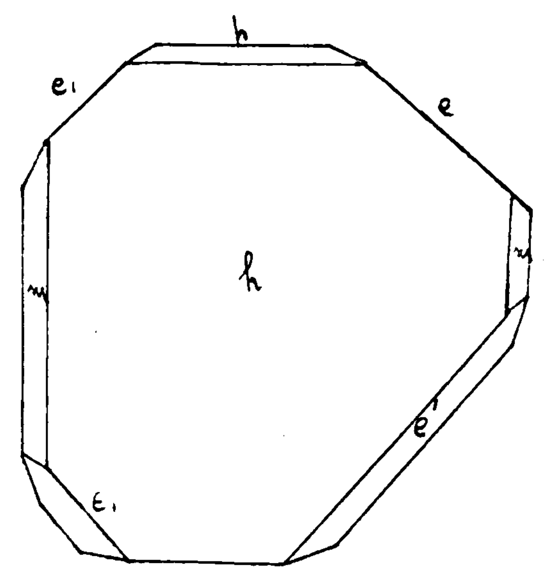


Fig. 11. — Acide alépabiétique.

très allongées. Mais le plus souvent l'hémiédrie disparaît et l'on obtient des tables à contour octogonal (*fig.* 11).

Angles des normales :

h m	47°30
m p	88,20
h p	86,27
h e	71 environ
p e	46,40

Sous leur forme hémièdre, ces cristaux s'identifient presque complètement avec ceux de l'acide abiétique. Ils s'en distinguent par la face primitive *p* qui est, pour l'acide alépabiétique, presque perpendiculaire à h^1 ($ph^1 = 86°,27$), tandis que, dans l'acide abiétique, elle est assez fortement oblique sur h^1 ($ph^1 = 67°,41$). Mais, en regardant de plus près des cristaux d'acide abiétique provenant

de la colophane du pin maritime, nous avons pu observer que certains de ces cristaux possédaient une face embryonnaire *p'* (*fig.* 12) faisant dôme avec la face appelée *p* par Grabber, presque symétrique d'elle par rapport à h^1. Par suite, la face *p* de Grabber doit

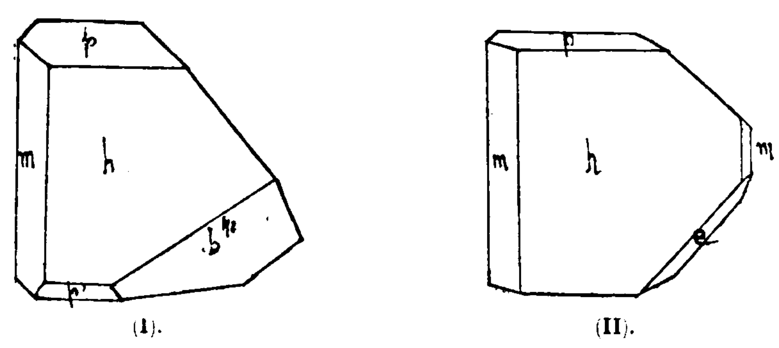


Fig. 12. — Formes comparées de l'acide abiétique (I) et de l'acide aléphatique (II) isomorphe.

être une face *a* ou *o* et l'acide abiétique devient, lui aussi, quasi-orthorhombique.

M. Manville (travail encore inédit), en reprenant dans cet esprit la détermination des paramètres de *l'acide abiétique*, a pu montrer *son isomorphisme avec l'acide alepabiétique* et ceci est d'accord avec la syncristallisation de ces acides que nous avons, par ailleurs, constatée.

2° *Autres constituants cristallisés des colophanes.* — M. Duffour a pu identifié avec l'acide abiétique (espèce cristallographique) par leur forme cristalline, les acides suivants :

1° L'acide pinique de Baup (1826);
2° L'acide sylvique de Unverdorben (1832), Siewert (1859), Liebermann (1884), Haller (1885), Fahrion (1901);
3° L'acide pyromarique de Laurent (1839);
4° L'acide colophanique de Klason et Köhler (1906) et de Köhler (1911);
5° L'acide sylvique de Schkateloff (1906);
6° L'acide sylvique gauche de Leskiewicz (1910).

Il est également probable que les acides suivant se ramènent à ce type, bien que les caractères cristallographiques manquent pour affirmer l'identité.

7° L'acide lévocolophanique de Leskiewicz;
8° L'acide sylvique de Schkateloff;
9° L'acide lévopimarique de Knecht et Eva Hibbert (1919).

Ces identifications simplifient, on le voit, considérablement la nomenclature de ces acides résiniques.

Nous attirons toutefois à nouveau l'attention sur ce point : l'identité cristallographique de ces divers acides avec l'acide α-abiétique, ne suppose pas l'identité chimique.

En général, les acides que nous venons de signaler ont des propriétés physiques (point de fusion et pouvoir rotatoire) nettement différents de ceux de l'acide α-abiétique, mais nous avons déjà dit que tout portait à croire que tous ces acides sont des cristaux mixtes d'acides isomorphes dont nous avons déjà caractérisé quelques types.

Enfin, il existe d'autres constituants colophaniques dont les formes cristallines diffèrent nettement (au moins en apparence) des acides abiétiques; ce sont, toujours d'après Dulfour (98) :

a) *L'acide colophanique inactif* obtenu par Köhler par l'action de la chaleur (5 minutes à 230°) sur l'acide β-pimarique; ce savant n'a pu l'obtenir pur, mais seulement mélangé, dans les produits de cristallisation dans l'alcool méthylique, avec de l'acide pimarique inaltéré et de l'acide abiétique.

Petits prismes orthorhombiques (*fig.* 13) faces :

$m\ m$ 50,48
$a : b : c$ .... 0,49698 : 1 : »

Cet acide s'identifie sans doute avec notre acide pimarabiétique.

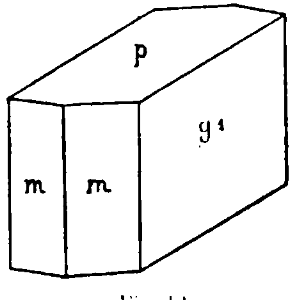


Fig. 13.

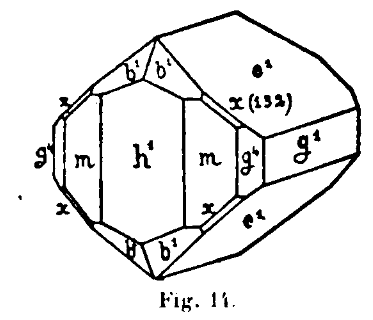


Fig. 14.

b) *Le constituant volatil colophanique* de Labatut (97) obtenu par cet auteur en sublimant la colophane dans le vide.

Prismes orthorhombiques (*fig.* 14). M. Dulfour indique les mesures suivantes :

$h_1\ m$ (100) (110) .... 25°
$e_1\ g_1$ (011) (010) 47 1/2
$h_1\ g_1$ (100) (130) 56
$b_1\ b_1$ (112) (1$\bar{1}$2) 36
$b_1\ m$ (112) (110) 42 1/2
$m\ m$ (1$\bar{1}$0) (110) 42 1/2

Paramètres..... $a : b : c = 0,466 : 1 : 0,916$

Ici encore, l'identité satisfaisante de l'angle $e_1 g_1$ avec l'angle

h_1m de l'acide abiétique, celle de *m m* avec les faces *o a* de l'acide alepabiétique (*p p'* de l'acide abiétique) permet de penser que, par un changement de notation, on arriverait à identifier cette forme cristalline avec la forme quasi-orthorhombique de l'acide alepabiétique et de l'acide abiétique. De nouvelles mesures cristallographiques seraient nécessaire pour préciser ces deux derniers points.

Il semble donc, en somme, résulter de ce qui précède, que *si les acides térébenthéniques ont cristallographiquement une individualité propre, tous les acides qui en dérivent par inversion et dont le mélange constitue les colophanes, sont des corps isomorphes parmi lesquels nous avons pu distinguer nettement deux individus chimiques, l'acide alepabiétique et l'acide α-abiétique.*

II. — Propriétés chimiques des acides résiniques.

I. — Acide abiétique.

Nous commencerons par l'étude chimique de l'acide abiétique qui est, nous le savons, l'acide le plus abondant, le plus étudié et le plus stable.

Rappelons tout d'abord que l'analyse de cet acide conduit à lui attribuer la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Les propriétés de cet acide, qui peuvent servir à déterminer sa formule développée, ont été condensées dans un travail déjà assez ancien de Lévy (1910) (77); elles résument l'état de nos connaissances sur la question; rappelons-les en précisant ces notions par les données plus récentes.

Remarquons, toutefois, que les données qui suivent ne sont pas relatives à l'acide α-abiétique pur, mais au mélange isomorphe couramment appelé acide abiétique. Elles sont donc susceptibles de corrections.

I. — *L'acide abiétique est un véritable acide carboxylique* et non un diphénol comme l'ont indiqué Tschirch et Studer (37); en effet :

1° *Il donne des sels.* — Les abiétates de soude et de potasse s'obtiennent aisément, en dissolvant l'acide dans une solutiou de soude ou de potasse; ces solutions sont gélatineuses à froid.

Les abiétates des métaux lourds peuvent s'obtenir par l'action d'une solution d'abiétate de soude sur celles des sels solubles de ces métaux.

Ellingson (79) a étudié les sels obtenus et toujours trouvé dans ces sels un excès d'acide abiétique (voir tableau V).

La colonne I contient les résultats fournis par l'analyse des abiétates préparés en solution aqueuse sans redissolution dans le benzène; l'abiétate de sodium employé pour ces préparations contenait un très léger excès d'alcali.

La colonne II correspond aux abiétates provenant de la même origine, mais redissous dans le benzène, puis isolés et séchés en vue d'éliminer l'hydroxyde métallique qui a pu résulter de la précipitation.

Les abiétates de la colonne III ont été obtenus à partir d'une solution récemment préparée d'abiétate de sodium, contenant un

TABLEAU V.

	Composition des abiétates						Couleur
	I		II		III		
	Métal 0/0	Formule	Métal 0/0	Formule	Métal 0/0	Formule	
Abiétate de chrome.........	3,38 3,30 3,25	$CrA^3, 2AH$	2,83 2,78	$CrA^3, 3AH$	4,50 4,27	$3CrA^3, 2AH$	Jaune verdâtre
— de manganèse.....	4,85 4,94 4,96	$2MnA^2, 3AH$	4,20 4,62	$MnA^2, 2AH$	6,87 6,83	$2MnA^2, AH$	Rose pâle
— de nickel..........	5,80 5,77 5,75	$6NiA^2, 7AH$	5,30 5,27	$2NiA^2, 3AH$	6,94 6,98	$2NiA^2, AH$	Jaune verdâtre
— de fer........	4,98 5,00 5,02	$2FeA^3, AH$	4,44 4,44	FeA^3, AH	7,45 7,39	Abiétate bas. de fer	Brun clair
— de cadmium.......	8,37 8,36 8,41	$CdA^2, 2AH$	7,73	$2CdA^2, 5AH$	10,43 11,04	CdA^2, AH	Blanc
— de cobalt..........	6,18 6,31 6,25	CoA^2, AH	5,80 5,73	$5CoN^2, 6AH$	6,38 6,30	CoA^2, AH	Lavande
— de strontium	8,26 8,31 8,32	$4SrA^2, 5AH$	7,62 7,59	$2SrA^2, 3AH$	6,93 7,12	$SrA^2, 2AH$	Blanc
— d'aluminium	3,36 3,33	Abiétate bas. de Al	2,93 2,97	AlA^3			Blanc
— de cuivre..........	8,56 8,51	$4CuA^2AH$	6,78 6,67	CuA^2, AH			Bleu clair

excès considérable d'alcali, et purifiés par un traitement au benzène. La proportion d'acide combiné au sel est, ici, nettement moindre et les sels de fer et d'aluminium sont même nettement basiques.

Les abiétates des métaux lourds sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, mais en général très solubles dans les solvants organiques; les diverses solubilités, indiquées par Ellingson, ont été relevées dans le tableau VI. (S indique une grande solubillté, s une solubilité faible, I une insolubilité pratiquement complète).

Abiétate acide de soude. Tous les sels précédents sont, en général, gélatineux ou résineux. Nous avons toutefois réussi à obtenir un abiétate de soude acide, de formule $3C^{20}H^{30}O^2, C^{20}H^{29}O^2Na$, cristallisé en fines aiguilles, très peu soluble dans la plupart des solvants, et qui donne un précieux moyen de purification et de dosage de l'acide abiétique.

2° *L'acide abiétique donne, avec PCl^5, un chlorure d'acide $C^{19}H^{29}COCl$* et ce chlorure est susceptible de donner, avec les alcools, des éthers-sels :

$$C^{19}H^{29}.CO.Cl + C^2H^5.OH = \underset{\text{Abiétate d'éthyle}}{C^{19}H^{29}.CO^2.C^2H^5} + H^2O$$

Ce chlorure d'acide est d'ailleurs, assez instable et donne, par distillation, de l'abiétine $C^{19}H^{28}$ (Lévy 39).

$$C^{19}H^{29}COCl = C^{19}H^{28} + CO + HCl$$

Ce carbure bout à 200-202°/17 mm. et semble identique au constituant principal des huiles de résine.

3° *L'acide abiétique donne des éthers.* — *Abiétate de méthyle.* — $Eb_{13} = 220$-221°, liquide épais, incolore, inodore, obtenu par Lévy (39) par l'action d'un iodure alcoolique sur l'abiétate de soude ou l'abiétate d'argent.

Grün et Winkler (56) obtiennent plus aisément ces éthers par une longue ébullition de l'acide dans l'alcool en présence d'une certaine quantité de SO^4H^2.

Endemann (65) a montré, d'autre part, que l'acide abiétique est capable de fixer une molécule d'anhydride acétique et non deux, et il en conclut à l'existence d'un acide carboxylé et non d'un diphénol. Cette même conclusion est déduite par Koritschoner (70) de l'étude des variations de la conductibilité d'une solution d'acide abiétique pendant sa neutralisation; on a un point anguleux très net dans cette courbe correspondant à la neutralisation complète.

II. — *L'acide abiétique est une combinaison non saturée. Contient-elle une ou deux doubles liaisons?* — Cette deuxième question est encore assez discutée. Lévy (*loc. cit.*) considère l'acide abiétlque comme possédant deux doubles liaisons et il base sa conclusion sur les faits suivants :

1° *L'indice d'iode* semble indiquer la présence de deux doubles liaisons. Fahrion (31) trouve, en effet, en moyenne 171,7 tandis que

Tableau VI.

Solubilités, dans divers solvants, des abiétates métalliques.

Dissolvant	Abiétate de													
	Ba	Ca	Sr	Cu	Cd	Zn	Cr	Al	Co	Ni	Mn	Ag	Fe	Na
Pyridine	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Aniline	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I
Alcool méthylique	s	s	s	s	S	s	s	I	s	s	s	I	I	S
Alcool éthylique	s	S	s	s	S	s	s	I	s	s	s	I	s	S
Alcool amylique	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Benzène	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I
Essence de térébenthine	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I
Heptane	I	S	S	s	S	S	s	S	s	s	S	I	I	I
Kérosène	I	s	s	S	S	S	s	S	S	S	S	s	I	I
Sulfure de carbone	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I
Ether	s	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	s	s	s
Acétone	I	s	I	S	S	S	S	I	S	S	S	s	s	I
Tétrachlorure de carbone	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	s	I
Chloroforme	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	I
Acétate d'éthyle	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	s	I
Eau	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S

l'hypothèse de deux doubles liaisons demanderait 168,1. Mais Johanson (81) a montré que les indices d'iode obtenus étaient extrêmement variables avec la durée de la détermination :

Indice d'iode de l'acide abiétique.

Temps en heures	Indice d'iode	Temps en heures	Indice d'iode
2	143	29	196
6	160	49	213
14,5	184	68	225
19,5	191		

2° *L'acide bromhydrique* réagit également sur l'acide abiétique et deux molécules se fixent sur une d'acide (70).

Le produit de réaction se sépare à l'état cristallin quand l'action est faite en milieu acétique. Fusion avec décomposition à 170-175°.

3° *L'oxydation permanganique* (par une solution de permanganate à 2 0/0) d'une solution alcaline d'acide abiétique fournit, d'après Lévy (50), un acide *tétrahydroxyabiétique* par fixation de 4 groupements OH :

$$C^{19}H^{29}(OH)^{4}\text{-}CO^{2}H$$

fondant à 246-247° (en perdant de l'eau) peu solubles dans l'éther, l'acétone, le benzène, assez soluble dans l'alcool, l'acide acétique, insoluble dans l'éther de pétrole.

4° *Hydrogénation catalytique.* — Tschugaeff et Teearu (78) ont cru pouvoir conclure à l'existence, dans la molécule d'acide abiétique, d'une seule double liaison. Ils tirent cette conclusion des résultats d'hydrogénation de l'acide abiétique, hydrogénation qui est possible par l'agitation de l'acide dissous dans l'éther dans une atmosphère d'hydrogène, en présence de noir de platine. L'absorption est longue, elle dure 5 heures avec 4 gr. de noir de platine pour 25 gr. d'acide ; on obtient finalement *l'acide dihydro-abiétique* F. 240-241° peu soluble dans l'alcool méthylique (0,478 0/0 à 25°) sel d'ammonium peu soluble en fines aiguilles.

Mais, dans un travail plus récent, Ruzicka et Meyer (102) ont réussi à hydrogéner rapidement l'acide abiétique en opérant à chaud dans l'acide acétique; ils obtiennent ainsi l'acide *tétrahydroabiétique;* en solution alcoolique, ou dans l'éther acétique, l'hydrogénation s'arrête après fixation de 2 H. Ces conclusions semblent devoir également s'appliquer aux formes dextrogyres ou inactives qui accompagnent l'acide abiétique dans la distillation.

Donc on doit, aujourd'hui, semble-t-il, *admettre l'existence de deux doubles liaisons dans l'acide abiétique.*

III. — *L'acide abiétique appartient à la série alicyclique et est en relation étroite avec le rétène.* — D'après sa formule, $C^{20}H^{30}O^{2}$ et étant donné qu'il possède, nous l'avons vu, deux doubles liaisons, il doit posséder trois chaînes fermées (l'acide aliphatique saturé aurait en effet pour formule $C^{20}H^{40}O^{2}$).

Cette hypothèse trouve confirmation dans un certain nombre de faits.

1° *Passage de l'acide abiétique ou des huiles de résine au rétène.* — Esterfield et Bagley (64) ont obtenu, en distillant l'acide abiétique sur de la poudre de fer, un carbure l'*abiétène* (auquel nous attribuons aujourd'hui la formule $C^{19}H^{30}$) obtenu suivant la réaction :

$$C^{20}H^{30}O^{2} = C^{19}H^{30} + CO^{2}$$

La décomposition et la distillation sont obtenues sous 15-25 mm. à une température de 215-230°. L'abiétène bout à 247-250°/82 mm.

$$D_{20} = 0,9728 - n_{D} = 1,534$$

Ce carbure est, de même, produit par l'action de HI sur l'acide abiétique. L'abiétène s'oxyde à l'air en devenant très visqueux (il absorbe 9 0/0 environ d'O). Avec la chaux éteinte cet hydrocarbure donne une graisse; il rappelle, à ce point de vue, l'huile de résine commerciale dont il constitue, sans doute, une forte fraction.

Cet abiétène, ainsi que l'huile de résine ordinaire (134), ainsi d'ailleurs que l'acide abiétique lui-même, se transforment, *quand on les distille avec du soufre* (partiellement du moins) en *rétène*.

Avec l'abiétène, par exemple, la distillation avec 2/3 de son poids de soufre donne un fort dégagement de mercaptan $CH^{3}HS$ et d'acide sulfhydrique, et une huile qui est redistillée dans le vide; la fraction principale 260-280° se solidifie par refroidissement. Les cristaux, recristallisés 3 fois dans l'alcool, fondent à 97-99°. C'est du *rétène*, car le mélange avec du rétène n'en change pas le point de fusion; *picrate* fondant à 124°. On attribue aujourd'hui, au rétène (1), la formule :

$C^{3}H^{7}$

CH^{3}—

C'est un méthylisopropylphénanthrène

Ce fait est à rapprocher de l'existence, dans les troncs fossiles du *pinus uliginosa*, de la *fichtélite*, carbure saturé correspondant au rétène.

$C^{3}H^{7}$

CH^{3}—

(1) Bamberger et Hooker, *Ann.*, 1885, t. 229, p. 102. — Fortner, *Monatsh.*, 1904, t. 25, p. 452, Lux, d° 29,763 (1908). — Bucher, *Am. Chem. Soc.*, 1910, t. 32, p. 374.

L'abiétène serait donc un méthyldécahydrorétène et l'acide abiétique un *acide méthyldécahydrorétène-carbonique*, l'action du soufre s'exprimant par l'équation :

$$C^{20}H^{30}O^2 + 5S = C^{18}H^{18} + CH^3.SH + 4H^2S + CO^2$$

2° *Action de l'acide nitrique.* — Johansson (81) obtient un dérivé nitré de l'acide abiétique, de la façon suivante :

— 50 gr. d'acide nitrique fumant ($d = 1,5$) sont additionnés, par petites fractions, de 100 gr. d'acide abiétique en agitant vivement et à une température inférieure à 10°. La solution laisse déposer des cristaux qui sont filtrés sur du coton de verre à 0°. Rendement 15 0/0, F. 155-160°.

Ces cristaux sont très sensibles à la lumière solaire qui les colore en rouge puis en vert brun.

C'est sans doute un acide dinitroabiétique. Il est, par réduction, transformable en amine et donne directement, par chauffage avec les alcools, des éthers (éther méthylique blanc, F. 118°; éthylique, F. 156-158°.

Cette formation de dérivés nitrés est d'accord avec l'existence de chaînes fermées dans la formule de l'acide abiétique.

3° *Action de l'acide sulfurique.* — L'acide sulfurique, également, réagit sur l'acide abiétique.

Johansson (*loc. cit.*) décèle dans le produit de la réaction, un mélange de dérivés sulfonés.

Grün et Winkler (93) font réagir l'acide sulfurique concentré (30 gr.) sur la résine (10 gr.) en solution benzénique (50 gr.). La résine précipite peu à peu (6 heures). On fait bouillir ce précipité 10 heures environ avec de l'eau fréquemment renouvelée pour détruire les dérivés sulfonés. Le produit amorphe ainsi obtenu serait l'estolide :

$$C^{19}H^{30}(OH)\text{-}CO^2\text{-}C^{19}H^{30}\text{-}CO^2H$$

IV. — *L'acide abiétique contient un noyau benzénique hexahydrogéné très stable*, car l'oxydation par l'acide nitrique conduit, entre autres produits, à l'acide hexahydrophtalique.

V. — *Le groupe CO^2H de l'acide abiétique est fixé sur un atome de carbone tertiaire ou secondaire.* — Cette proposition, émise pour la première fois par Fahrion (31) résulte du fait que l'acide abiétique, soumis à l'éthérification par la méthode ordinaire (par passage de gaz chlorhydrique bien sec dans une solution de l'acide dans l'alcool absolu), ne se laisse point éthérifier. Or, Menschukin (*Lieb. Ann.*, t. **195**, p. 334; t. **197**, p. 193, 1879), a montré que la vitesse d'éthérification diminue notablement suivant que le groupe carboxyle est lié à un atome de carbone primaire, secondaire ou tertiaire. On doit donc en conclure que l'acide abiétique est dans un de ces derniers cas.

On peut préciser davantage la position de ce groupement : l'*abiétate de méthyle* peut être réduit par la méthode de Bouveault (Na + alcool) et donner un alcool primaire, l'*abiétinol* $C^{20}H^{32}O$. Cet alcool, par l'action de S, conduit au rétène; traitée par PCl^5 il est

déshydraté et donne un carbure $C^{20}H^{30}$ qui doit avoir pour formule :

$$C^{18}H^{25}{<}\begin{matrix}CH^3\\ CH^2\end{matrix}$$

à moins que, par isomérisation, elle ne soit devenue :

$$C^{18}H^{24}{<}\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}$$

La déshydrogénation par le soufre conduit, cette fois, au *méthylrétène $C^{18}H^{17}CH^3$*. Par suite, le groupe carboxyle occupait une place non incompatible avec la forme aromatique dans le squelette hydrogéné du rétène. Il est donc fixé à un atome secondaire du noyau ou bien à un atome tertiaire doublement lié, mais, dans ce dernier cas, cette double liaison serait réduite par la méthode de Bouveault. On doit donc conclure de là que le *groupe carboxyle est fixé à un carbone secondaire du noyau.*

VI. — *L'acide abiétique contient un groupe isopropyle.* — La justification de cette proposition résulte de l'observation faite par Lévy (50) que l'oxydation de l'acide abiétique par le permanganate de potassium fournit de l'*acide isobutyrique.*

VII. — *L'acide abiétique est aussi en rapport étroit avec le pinène $C^{10}H^{16}$.* — Indépendamment de la présence simultanée du pinène et de l'acide abiétique dans les sécrétions des conifères, présence qui rend très vraisemblable une parenté de ces deux combinaisons (nous reviendrons plus loin sur ce point), cette hypothèse semble confirmée par ce fait, établi par Schreder, que l'action de l'acide azotique sur la colophane fournit de l'acide térébique. Toutefois ce résultat n'est pas probant, à notre avis, car la colophane contient des produits d'oxydation du pinène (résènes) qui peuvent être l'origine de ce dérivé.

Formule de l'acide abiétique. — Il résulte de ce qui précède que le squelette de l'acide abiétique doit être l'hydrorétène :

C^3H^7
2
3 1
4 11
12 10
13 14 9
5
6 8 —CH^3
7

Cela fixe la position de 18 at. de carbone dans l'acide. Mais sur la position des groupes CH^3, CO^2H et des deux doubles liaisons dans la molécule, règne une certaine imprécision.

Le *groupe CH^3*, éliminé par le soufre sous forme de mercaptan' doit être dans une position incompatible avec la forme aromatique; il doit donc être sur l'un des carbones tertiaires 2, 8, 11, 12, 13, 14 des noyaux hydrogénés.

Le *groupe carboxyle* qui est, nous l'avons vu, fixé à l'un des carbones secondaires du noyau, ne peut être fixé en 9 ni en 10, car l'oxydation par l'acide chromique donne une *ortho-méthyl-rétène-quinone*. Donc le groupe CO^2H occupe l'une des positions 1, 3, 4, 5, 6 ou 7.

On ne peut fixer, pour le moment, avec plus de précision, la position de ces deux derniers atomes de carbone. Mais si l'on tient compte des relations avec les terpènes, en considérant que l'acide abiétique dérive de l'isoprène, on est conduit d'après Bunbury (10i *bis*) aux 4 possibilités suivantes :

(I) CH^3 CH^3 — CO^2H

(II) CH^3 CH^3 — CO^2H

(III) CH^3 CH^3 — CO^2H

(IV) CH^3 — CO^2H — CH^3

Quant à la position des 2 doubles liaisons, elle reste, pour le moment, complètement indéterminée.

Dérivés caractéristiques de l'acide abiétique.

Signalons enfin que Aschan, Foutel et Simola (87 *bis*) ont réussi à obtenir des dérivés caractéristiques de l'acide abiétique.

1° *Nitrosochlorure* $C^{19}H^{28}(CO^2H)Cl(NOH)$ aiguilles (de $CHCl^3$ + éther de pétrole) fondant à 144-145°.

Dérivé nitrosé (action de C^2H^5ONa sur le nitrosochlorure, F. 130° avec décomposition.

2° *Nitrosite*, cristaux (de C^6H^6 + éther de pétrole) F. 76-77°.

3° *Nitrosate*, cristaux décomp. à 75-76°.

Rappelons que l'abiétate acide de soude $3C^{20}H^{30}O^2$, $C^{20}H^{29}O^2Na$, fondant à 1?5°, cristallisé en fines aiguilles très peu solubles à froid dans la plupart des solvants, est un dérivé très caractéristique de cet acide abiétique.

II. — Acide α-pimarique (dextropimarique) $C^{20}H^{30}O^2$.

Nous avons vu précédemment les propriétés physiques de cet acide. Les propriétés chimiques de l'acide dextropimarique sont très voisines de celles de l'acide abiétique.

Sels. — Sel de soude cristallisé, en paillettes nacrées, peu solubles dans l'eau; sel de cuivre microcristallin vert; sel d'ammoniaque peu soluble dans l'alcool, cristallisant en fines et longues aiguilles disposées en houppes caractéristiques, quand on verse une goutte d'ammoniaque dans une solution alcoolique de l'acide.

Éthers. — On obtient l'*éther méthylique* par l'action d'une solution alcoolique de sulfate de méthyle sur le sel de soude (78) ou par l'action de l'iodure de méthyle sur le pimarate d'argent, F. 69°; $[\alpha]_D = +60°,45$.

Pour les divers dérivés, le coefficient de dispersion rotatoire reste sensiblement constant.

Nombre de doubles liaisons. — L'acide dextropimarique est très stable et se comporte, jusqu'à un certain point, comme un acide saturé. Il peut distiller dans le vide sans décomposition ni isomérisation.

Il ne s'isomérise pas par l'action des acides.

Il ne fixe ni l'acide chlorhydrique, ni l'acide bromhydrique.

Il ne s'hydrogène pas par l'action de l'amalgame de sodium.

Il *ne s'oxyde pas à l'air* contrairement à tous les autres acides résiniques.

Mais d'autres réactions mettent en évidence l'existence d'au moins une double liaison :

1° *Hydrogénation en présence du noir de platine.* — L'acide dextropimarique s'hydrogène, dans ces conditions, en solution éthérée et fixe, très lentement, deux atomes d'hydrogène.

L'*acide α-dihydropimarique*, ainsi obtenu, est très peu soluble dans l'éther. On peut le cristalliser dans l'éther acétique; F. 240-241°. Johanson (81) a déterminé la forme cristalline de cet acide α-dihydropimarique. Il donne des cristaux orthorhombiques assez semblables à ceux de l'acide pimarique; tables allongées suivant l'axe *a*; paramètres : $a : b : c := 0,678 : 1 : 1,895$.

Sel de sodium et sel d'ammonium peu solubles.

2° *Indice d'iode de l'acide dextropimarique.* — Cet acide fixe l'iode mais, comme pour l'acide abiétique, la quantité d'iode fixé

varie avec la durée d'action comme le montre le tableau suivant :

Temps en heures	Indice d'iode
5	165
10	170
24	178
48	204

D'ailleurs, l'acide α-dihydropimarique donne le même phénomène et conduit à des indices très voisins des précédents (202 au bout de 48 heures). On a donc affaire plutôt à des réactions de substitution que d'addition. D'autre part, la réfraction moléculaire de son éther méthylique correspond à deux doubles liaisons; il donne un *triozonide* comme l'acide abiétique; il semble donc bien, comme ce dernier, *posséder deux doubles liaisons.*

Formule développée de l'acide α-pimarique. — Par déshydrogénation par le soufre, cet acide ne donne pas le rétène, comme l'acide abiétique, mais un carbure en $C^{16}H^{14}$ qui semble être un diméthylphénanthrène. C'est donc, dans cet *acide α-pimarique*, le groupe isopropyle qui semble être fixé sur un carbone quaternaire des noyaux et être éliminé par le soufre suivant la réaction :

$$C^3H^7.(CH^3)^2.C^{14}H^{16}\text{-}CO^2H + 5\,S$$
$$= (CH^3)^2C^{14}H^8 + C^3H^7SH + 4\,H^2S + CO^2$$

On voit ainsi, nettement, que l'*acide α-pimarique correspond à un type différent de celui auquel se rattache l'acide abiétique et l'acide lévopimarique.*

III. — Acide β-pimarique (lévopimarique).

Rappelons que l'acide β-pimarique est, comme l'acide α-pimarique, caractérisé et séparé grâce à la faible solubilité de son sel de soude. Il se distingue de l'acide α-pimarique par la facilité avec laquelle il s'isomérise sous l'influence de la chaleur ou des acides minéraux, pour se transformer eu acide abiétique. Nous avons précédemment étudié cette propriété.

Il est très peu oxydable. On n'a pas encore réussi à l'hydrogéner. Son étude chimique est encore très peu avancée.

IV. — Acides sapiniques.

Rappelons que l'on désigne sous ce nom les constituants térébenthéniques acides dont les sels neutres de soude sont très solubles dans l'eau.

Parmi ces acides, l'*acide alépique* seul est actuellement chimiquement défini. Comme l'acide β-pimarique, et beaucoup plus aisément que lui, il s'isomérise sous l'action de la chaleur et des acides forts pour donner successivement naissance à l'*acide alepabiétique*, puis à l'acide abiétique. L'acide alépique est assez fortement oxydable à l'air. Son étude chimique est à peine amorcée. comme celle, d'ailleurs, de son dérivé, l'acide alepabiétique.

CHAPITRE III

ORIGINE DES ACIDES RÉSINIQUES. — LEURS RELATIONS AVEC LES TERPÈNES

Les acides résiniques sont si intimement associés, dans les conifères, aux terpènes constituant les essences de térébenthine, que l'on est naturellement conduit à attribuer une origine commune à ces deux groupes de corps. Mais sur ces relations d'origine entre les terpènes et les acides résiniques, les indications que nous possédons sont encore bien incertaines. Nous allons voir, toutefois, qu'il est possible de formuler une hypothèse assez bien vérifiée, jusqu'ici, par toutes ses conséquences.

I. — *Comment la plante élabore-t-elle les terpènes?*

A cette 1re question, aucune réponse satisfaisante n'a été encore donnée. On admet généralement que les terpènes sont produits dans les parties vertes de la plante et sont transportés, soit à l'état libre, soit à l'état de glucosides, par la sève élaborée. C'est dans cette sève que les cellules résinogènes puisent la matière première, la transforment en résine et l'accumulent dans les vacuoles qui constituent les canaux résineux.

Cette explication, satisfaisante sans doute pour expliquer les transformations des essences odorantes dans la plante, rencontre de grosses objections en ce qui concerne la production de la résine dans l'arbre, production que nous allons rapidement étudier.

Elaboration de la résine dans l'arbre. — Un arbre résineux ne produit de la résine que lorsqu'on blesse son bois.

Tschirch et Faber (10) ont, en effet, montré que, quand on ouvre dans un tronc de pin une plaie, un écoulement résineux se produit tout d'abord mais s'arrête rapidement; cet écoulement, appelé par Tschirch *écoulement primaire*, se produit aux dépens des réserves de résine, que l'arbre possède dans ses canaux résineux, mais cette réserve est vite épuisée. Ce n'est qu'une quinzaine de jours après que, si l'on a soin de rafraîchir constamment la plaie, l'écoulement résineux reprend et croît progressivement; il s'est formé dans la partie supérieure de la plaie et dans le tissu le plus jeune du bois une grande quantité de cellules résinogènes et c'est ce tissu nouveau qui produit l'*écoulement secondaire* ou *pathologique* observé. La fonction résinogène n'est donc qu'une fonction accidentelle de l'arbre; la résine est utilisée par l'arbre comme baume cicatrisant. L'arbre n'en possède, normalement, qu'une réserve relativement faible, mais il est susceptible de la régénérer rapidement sur place et sur demande, grâce à une multiplication des cellules résinogènes, aux dépens, semble-t-il, des matériaux normalement transportés par la sève élaborée et dérivés de leur emploi normal par la plante.

Une autre objection à la théorie de la localisation dans la feuille de la formation des produits résineux ou de leur matière-mère réside dans le fait que la teneur en produits résineux s'élève fortement dans une souche de pin après l'abatage de l'arbre (26 *bis*).

Cette teneur atteint, par rapport au poids total du bois, jusqu'à 10 0/0 en essence et 20 0/0 en colophane. On pourrait chercher une explication de ce fait dans une concentration des produits résineux dans la partie de la souche qui a résisté aux pourritures mais, d'une part, les accroissements constatés semblent bien supérieurs aux réductions en volume du tronc, et, d'autre part, la proportion d'essence de térébenthine extraite par rapport à celle de la colophane est supérieure à la proportion normale dans la gemme, alors que l'évaporation, agissant sur une gemme préexistante, devrait avoir, au contraire, fortement réduit cette proportion.

On ne peut donc expliquer l'accroissement constaté dans la proportion des produits résineux que par une transformation, par les cellules de la souche, de certains de leurs vivres de réserve : alors qu'une souche de chêne, par exemple, utilise ses vivres de réserve, après l'abatage, pour produire des rejets, la *souche de pin fabrique des résines pour se défendre contre l'action des pourritures.*

Il semble donc que les produits résineux des conifères soient directement obtenus par les cellules résinogènes à partir de certains produits existant normalement en abondance dans les cellules.

Quoi qu'il en soit, les divers constituants de ces résines, essences et acides résiniques, doivent dériver d'un seul ou d'un petit nombre de types de molécules originelles.

II. — *Relation existant entre les terpènes et les acides résiniques.*

La gemme de pin récoltée à l'abri de l'air (afin d'éviter les évaporations et les oxydations) contient en gros :

30 à 32 0/0 d'essence de térébenthine
68 à 70 0/0 d'acides résiniques

L'essence de térébenthine est, on le sait, constituée en presque totalité (90 à 95 0/0 environ) de terpènes de formule brute $C^{10}H^{16}$. Les acides résiniques sont, eux, nous l'avons vu, en presque totalité, des isomères de formule :

$$C^{20}H^{30}O^2$$

La parenté de ces formules peut s'exprimer schématiquement par la relation :

$$2C^{10}H^{16} + 3O = C^{20}H^{30}O^2 + H^2O$$

Mais quelle est, plus intimement, la relation entre ces corps? Trois hypothèses se présentent :

Ou bien les acides résiniques proviennent des terpènes par oxydation.

Ou bien ils dérivent d'une même matière-mère terpénique.

Ou bien, enfin, la relation est moins immédiate, et il faut chercher l'origine commune dans une molécule plus simple, l'isoprène par exemple.

L'hypothèse, suivant laquelle les acides seraient des produits d'oxydation à l'air des terpènes, a été souvent émise mais elle doit

être rejetée, car l'oxydation de l'essence de térébenthine ne donne pas naissance aux acides résiniques, mais à des matières neutres qui doivent, en majeure partie, constituer les résènes.

Les faits suivants semblent prouver, au contraire, l'existence d'une matière-mère, d'une sorte de latex qui, soit dans le bois lui-même, soit seulement à l'air, se transformerait très rapidement en résine.

Klason et Köhler (69) ont découvert, en hiver, dans les forêts de sapins de la région de Stockholm, une résine particulière formant sous l'écorce de grosses tumeurs. Cette résine (appelée par eux « résine d'hiver ») est solide, cristalline et constituée parfois uniquement d'acides résiniques. Donc, en hiver, la résine est exempte du solvant que l'on croyait nécessaire à son transport dans les canaux résinifères. Il faut donc concevoir une forme particulière de cette résine, susceptible de rester indéfiniment à l'état liquide dans les canaux résinifères. Les auteurs découvrirent, en effet, sous la couche de résine, une petite quantité d'un liquide fluide et clair, s'écoulant de l'arbre, et qu'ils considérèrent comme cette matière-mère. Ce liquide se transformait entièrement, au bout d'un jour, eu résine.

Durant l'été 1906, Köhler retrouva, en Suisse, sur le sapin rouge (Picea excelsa) le phénomène constaté en hiver sur le sapin suédois. A la limite supérieure des forêts (au-dessus de 2.000 m.), certains sapins présentaient des tumeurs contenant de la résine d'hiver. Dans certaines de ces tumeurs, au lieu de la résine cristallisée attendue, Köhler trouva un liquide clair, jaunâtre, qui, rapidement, même recueilli à l'abri de l'air, se transformait en une masse pâteuse de térébenthine. L'étude de ce liquide a conduit Köhler à admettre (mais sans preuve certaine) qu'il contient une aldéhyde $C^{9}H^{15}CHO$.

D'après Köhler, cette aldéhyde se transformerait en acide résinique par oxydation.

$$2C^{10}H^{16}O + O = C^{20}H^{30}O^{2} + H^{2}O$$

Mais la remarque, faite par Köhler lui-même, que la transformation se produit même quand on évite soigneusement l'action de l'air, vient infirmer cette hypothèse.

Retenons simplement de ces expériences qu'elles semblent démontrer l'existence, dans les canaux résinifères du sapin, d'une substance liquide aldéhydique, de formule $C^{10}H^{16}O$ susceptible de se transformer, dans des conditions mal déterminées, en acides résiniques. Admettons ce point et généralisons-le à tous les conifères qui donnent des gemmes très analogues à celle du sapin. Nous pouvons alors formuler une hypothèse qui nous donnera la relation que nous cherchons entre les terpènes et les acides résiniques, et nous chercherons à étayer cette hypothèse par la vérification de ses diverses conséquences :

Hypothèse sur l'origine des acides résiniques et des terpènes dans les conifères :

1° *La cellule résinogène secrète une ou plusieurs combinaisons isomères de formule $C^{10}H^{16}O$. Cette matière est oxydée par une*

diastase qui la transforme d'abord en un acide $C^{10}H^{16}O^2$, susceptible de réagir sur une 2e molécule de matière-mère, pour donner, avec élimination d'eau, un acide résinique en $C^{20}H^{30}O^2$.

C'est là, en somme, une interprétation directe des faits observés par Köhler, mais nous compléterons l'hypothèse comme suit :

2° *La diastase pourra, dans certains cas, demander à l'air ou à des corps oxygénés l'oxygène nécessaire à la réaction, mais, le plus généralement, cet oxygène sera pris à une nouvelle molécule de matière-mère qui se trouvera ainsi réduite à l'état de terpène $C^{10}H^{16}$, en sorte que la réaction totale se formulera :*

(1) $$\underset{\text{Matière mère.}}{3C^{10}H^{16}O} = \underset{\text{Terpène.}}{C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Ac. résinique}}{C^{20}H^{30}O^2} + H^2O$$

Cette hypothèse, qui traduit de façon séduisante cette parenté existant entre les terpènes et les acides résiniques, doit entraîner un certain nombre de conséquences dont nous pouvons, dès aujourd'hui, vérifier un certain nombre.

1re *vérification. Proportions relatives des constituants fixes et volatils dans la gemme.* — D'après la relation (1), on doit avoir, pour une molécule d'essence ($C^{10}H^{16} = 136$), une molécule d'acide résinique $C^{20}H^{30}O^2 = 302$ gr.

Soit : 31 0/0 d'essence de térébenthine.

Pour : 69 0/0 d'acide résinique (colophane).

Ce sont, très sensiblement, les proportions que nous trouvons dans les gemmes récoltées à l'abri de l'air.

2e *vérification. Composition de la gemme de pin maritime.* — Dans l'essence de Bordeaux nous avons trouvé, comme constituants terpéniques, environ 70 0/0 de pinène pour 30 0/0 de nopinène. Il est logique d'admettre qu'ici la matière-mère doit comporter deux formes isomères :

70 0/0 de matière-mère du pinène que nous appellerons P.HO.

30 0/0 de matière-mère du nopinène que nous appellerons N.HO.

Par suite nous devons avoir, au minimum (car il peut exister en outre des cas d'isomérie provenant de la façon dont la combinaison s'effectue), 4 acides résiniques, correspondant aux combinaisons possibles des deux molécules et de l'atome d'oxygène, et ces 4 acides doivent se trouver dans les proportions suivantes (1) :

Acide P.PO²	: 70² soit............	49 0/0
— N.PO²	: 70 × 30 soit.......	21 —
— P.NO²	: 70 × 30 —	21 —
— N.NO²	: 30² soit	9 —

Or, nous avons trouvé que la gemme de Bordeaux contient :

Acide pimarique brut.......	Environ 1/3
Acides sapiniques...........	— 2/3

Quant à l'acide pimarique, il contient :

Acide dextropimarique	35 0/0
— lévopimarique..............	65 —

(1) En supposant que les vitesses des réactions diastasiques soient les mêmes avec les 2 sortes de molécules.

et ceci nous conduit donc, pour le galipot total, à la composition approximative suivante :

Acide dextropimarique	11 0/0	
— lévopimarique	22 —	
Acides sapiniques	67 —	(1)

L'acide dextropimarique doit donc correspondre à NNO^2, l'acide lévopimarique à $P.NO^2$ (ou, moins vraisemblablement en raison des similitudes chimiques, à $N.PO^2$).

3e *vérification. L'acide dextropimarique ne doit se rencontrer que dans les térébenthines contenant du nopinène.* — En effet, il n'a été signalé que dans les térébenthines de Bordeaux, d'Amérique et de pin sylvestre qui contiennent des proportions notables de nopinène ; nous n'en n'avons pas trouvé dans la gemme d'Alep qui est absolument exempte de nopinène.

Dans l'essence de *pin laricio d'Autriche*, nous n'avons pas réussi, en première analyse, à déceler la présence de nopinène. Or, M. Rouin, dans son étude du galipot de ce pin, ayant décelé de petites quantités d'acide dextropimarique (0,5 0/0 environ), nous avons été conduits à reprendre notre étude et nous avons pu, en effet, mettre en évidence la présence du nopinène en petite quantité dans une fraction riche en limonène qui avait complètement masqué ce constituant lors de notre première analyse.

4e *vérification. L'essence d'Alep ne contient qu'un seul terpène, le pinène.* — La théorie précédente nous fait prévoir que le galipot d'Alep a des chances de ne contenir qu'un seul *constituant acide*, et c'est ce que, nous l'avons vu, l'expérience nous a permis de vérifier : le galipot d'Alep est un mélange d'acide α-alépique et d'acide β-alépique, mais ce dernier n'est qu'un produit d'isomérisation du précédent.

D'autre part, si cet acide alépique n'est pas identique (et nous ne saurions l'affirmer) à l'acide sapinique le plus abondant de la gemme de Bordeaux, du moins il en est très voisin par ses propriétés (2).

Notons d'ailleurs que notre hypothèse ne suppose pas l'identité des acides des divers types rencontrés dans les diverses gemmes, par exemple de l'acide sapinique dominant dans toutes les gemmes où domine le pinène. La réaction diastasique peut donner naissance, en effet, à des isomères acides différents ; mais il doit exister entre ces isomères une étroite parenté, et c'est ce que, jusqu'à présent, vérifie la pratique. Il est en outre remarquable de cons-

(1) Il est à remarquer que le galipot, étant extrait de la gemme par pression, laisse en solution térébenthénique une certaine quantité de ses constituants les plus solubles, et ceci suffirait à expliquer la faiblesse du nombre trouvé pour la teneur en acide sapinique.

(2) Une nouvelle confirmation découle de l'identification faite par M. Rouin, du constituant principal du galipot de pin laricio avec cet acide α-alépique, cette identification étant faite, d'une part par la mesure des angles, d'autre part par l'identité des produits d'isomérisation.

tater qu'alors qu'entre l'acide pimarique (lévo) et les divers acides sapiniques (qui contiennent dans leur formule au moins une molécule de la matière-mère du pinène) il existe une parenté étroite, décelée par l'isomérisation possible de tous ces acides eu un même acide abiétique, et par le passage de ces acides au rétène, l'acide α-pimarique (dextro), lui, que notre théorie présente comme un dérivé de la seule matière-mère du nopinène, se distingue absolument des précédents. Cet acide dextro-pimarique ne s'isomérise plus pour donner de l'acide abiétique et son squelette ne correspond plus à celui du rétène.

Notons enfin que l'identité des pouvoirs rotatoires trouvés pour l'acide abiétique ainsi que pour les acides pimariques des diverses origines tend à montrer que les matières-mères PHO, NHO sont, dans les diverses variétés de pins, de même activité optique et que c'est dans la réduction diastasique que se différencient, par leurs pouvoirs rotatoires, les pinènes formés.

Notre hypothèse sur les relations existant entre les constituants terpéniques et les constituants acides des gemmes est donc, jusqu'à présent, bien vérifiée par ses conséquences. Les acides résiniques et les carbures terpéniques présents dans les gemmes des divers conifères semblent bien dériver d'une même matière-mère produite par les cellules résinogènes et tranformée par une diastase particulière. Cette matière-mère semble avoir été entrevue par Köhler mais il serait fort désirable qu'on réussisse à l'isoler d'une façon indubitable. Mais ces recherches sont du domaine de la biologie végétale et d'autres que nous seront beaucoup mieux qualifiés pour les entreprendre et plus aptes à les mener à bien.

CONCLUSION

Les colophanes, les galipots, sont des produits abondants, bon marché, dont la France est une grosse productrice. Ces produits sont, nous l'avons vu, sous une complexité apparente, d'une assez grande simplicité. Ce sont des acides isomères en $C^{20}H^{30}O^{2}$ qui présentent, la plupart d'entre eux, de grandes similitudes de propriétés. Il est aisé d'en tirer, au moins sous forme d'acide abiétique, des constituants définis. L'étude de ces corps est encore peu avancée malgré le nombre considérable des travaux qui s'y rattachent, mais on commence toutefois à voir les relations qui existent entre eux et la formule développée de l'acide abiétique sera, sans doute, bientôt complètement fixée. Ces acides constituent donc une des séries les plus intéressantes de la chimie biologique, série dont l'étude doit être certainement des plus fécondes, à la fois dans le domaine de la chimie pure et dans celui des applications industrielles.

Ces applications ne sont pas à dédaigner car la France produit plus de 100.000 tonnes de colophane; elle tient, à ce point de vue, le second rang dans le monde et la valorisation de ces produits pourrait apporter une contribution non négligeable à sa fortune industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

I. — *Généralités.*

1. M. Vèzes. — Bibliographie antérieure à 1902 (*Mon. Scient.*, t. **16**, p. 339-426).
2. Schweizer. — La distillation des résines (Trad. Muraour, libr. Dunod, 1906).
3. Coffignier. — Les vernis (Libr. Baillière, 1920).
4. M. Vèzes et G. Dupont. — Résines et térébenthines (Libr. Baillière, 1924).
5. G. Dupont. — Les essences de térébenthine (*Ann. Chim.*). (10), t. I, p. 184-274 (1924).

II. — *Les térébenthines des divers conifères.*

5 *bis*. Tschirch et Weigel. — Térébenthine du mélèze (*Arch. d. Pharm.*, t. **238**, p. 387-410, juillet 1900; *Mon. Scient.*, t. **15**, p. 41).

6. Tschirch et Weigel. — Térébenthine du sapin blanc (*Arch. d. Pharm.*. t. **238**, p. 411-427, juillet 1900; *Mon. Scient.*, t. **15**, p. 49).

7. Tschirch et Brüning. — Baume du Canada (*Arch. d. Pharm.*, t. **238**, p. 487-504, septembre, 1900; *Mon. Scient.*, t. **15**, p. 685).

8. Tschirch et Brüning. — Baume du Jura (*Arch. d. Pharm.*, t. **238**, p. 616-630, nov. 1900; *Mon. Scient.*, t. **15**, p. 703).

8 *bis*. Tschirch et Brüning. — Térébenthine de Bordeaux (*Arch. d. Pharm.*, t. **238**, p. 630; *Mon. Scient.*, t. **15**, p. 708, 1901).

9. Tschirch et Brüning. — Térébenthine du Jura (*Arch. d. Pharm.*, t. **238**, p. 630-648, nov. 1900; *Mon. Scient.*. t. **15**, p. 710).

10. Tschirch et Faber. — Formation de l'écoulement résineux (*Arch. d. Pharm.*, t. **239**, p. 249-257, mars, 1901; *Mon. Scient.*, t. **17**, p. 372, 1903).

11. Tschirch et Schmidt. — Térébenthine d'Autriche (*Arch. d. Pharm.*, t. **241**, p. 570-588; *Mon. Scient.*, t. **22**, p. 376, 1908).

12. Tschirch et Niederstadt. — Résine de Finlande (*Arch. d. Pharm.*, t. **238**, p. 167-181; *Mon. Scient.*, t. **18**, p. 424, 1904),

13. Tschirch et Koch. — Résine de Transylvanie (*Arch. d. Pharm.*. t. **240**, p. 272-287; *Mon. Scient.*, t. **18**, p. 430, 1904).

13 *bis*. Tschirch. — Note complémentaire (*Mon. Scient.*, t. **22**, p. 383).

14. Tschirch et Koritchoner. — Résine d'Amérique (*Arch. d. Pharm.*, t. **240**, p. 568-584; *Mon. Scient.*, t. **18**, p. 435, 1904).

14 *bis.* Aschan. — Térébenthine de Finlande (*Zeit. f. Angew. Chem.*, t. **15**, p. 1811; *Mon. Scient.*, t. **24**, p. 255, 1910).
15. Frankforter. — Résine du pinus resinosa (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. **31**, p. 561; *Mon. Scient.*, t. **24**, p. 270).
16. Herty. — Etude du pin et de ses produits (*The chem. Eng.*, 1907; *Mon. Scient.*, t. **1**, p. 533, 1911).
17. L. Reutter. — Exsudat du Pinus Pinéa (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **6**, p. 494, 1912).
18. L. Reutter. — Résine du Pinus halepensis Mill. de Montpellier (*Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **6**, p. 497, 1912).
19. J. Köhler. — Etude chimique de la résine du sapin rouge (*Arch. Kemi. Min. Geo,* t. **4** (5). Résumé d'après le *Chem. Centralb.*, t. **15** (5), p. 1598; *Mon. Scient.*, t. **3**, p. 164, 1913).
20. Andes. — Térébenthine de Venise artificielle (*Farber Zeit.*, t. **17**, p. 1096-1097, 1912. Résumé d'après *Zeit. anorg. Ch.*, 1912, p. 1146; *Mon. Scient.*, t. **3**, p. 180, 1913).
21. Tschirch et Emmanuel. — Baume résineux de l'Abies Cephalorica (*Arch. d. Pharm.*, t. **250**, p. 104; *Mon. Scient.*, t. **4**, p. 108, 1914).
22. Hartwich et Wiehmann. — Baume résineux du Pinus Cambodgiana (*Arch. d. Pharm.*, t. **250**, p. 472; *Mon. Scient.*, t. **4**, p. 112, 1914).
23. Fahrion. — Etude de la résine de sapin (*Chem. Umsc.*, t. **25**, p. 3, 1919; *Mon Scient.*, t. **8**, p. 226, 1er sept. 1918, t. **9**, p. 63, 1919).
24. Wolff. — Séparation des résines par le borax (résumé d'après la *Chem. Umsc.*, t. **24**, p. 1; *Mon. Scient.*, t. **9**, p. 70).
25. Schaefer. — Extraction de la résine du galipot de sapin (*Chem. Umsc.*, 1918; *Mon. Scient.*, t. **10**, p. 126.
26. Salvaterra. — Résine d'extraction du galipot de sapin (*Chem. Zeit.*, t. **43**, p. 739, 1919).
26 *bis.* G. Dupont et J. Michaud. — Les produits résineux extraits des bois de pins morts (*Congrès de Chimie industrielle*, 1923).
26 *ter.* G. Dupont. — Sur un cas curieux de transformation de la gemme (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 26 avril 1923).

III. — *Les Colophanes.*

27. M. Vèzes. — Revue des progrès réalisés dans l'étude chimique de la colophane (*Mon. Scient.*, t. **16**, p. 339-426, 1902).
28. Henriques. — Composition de la colophane (*Chem. Ind.* t. **6**, p. 106-111; *Mon. Scient.*, t. **17**, p. 314, 1903).
29. Fahrion. — Etude la colophane (*Zeit. f. angew. Chem.*, p. 1197 à 1208 et 1221 à 1233, 26 nov. et 3 déc. 1901; *Mon. Scient.*, t. **15**, p. 349, 1903).
30. Fahrion. — Note additionnelle sur l'étude de la colophane (*Zeit. f. angew. Chem.*, p. 1253, 10 déc. 1901; *Mon. Scient.*, t. **17**, p. 370, 1903).
31. Fahrion. — Deuxième note additionnelle sur l'étude de la colophane (*Zeit. f. angew. Chem.*, p. 1253, 10 déc. 1901; *Mon. Scient.*, t. **17**, p. 370, 1903).

32. M. Vèzes et Chadu. — Sur l'attaque des métaux par les produits résineux (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 5 mars 1903).

33. Labatut. — Sur la coloration de la colophane (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 19 févr., 19 mars, 28 mai, 11 juin 1903).

34. Labatut. — Etude colorimétrique de la colophane (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 4 fév. 1904).

35. Labatut. Fusion et cristallisation de la colophane (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 21 juillet 1904).

36. M. Vèzes. — Préparation des résinates par électrolyse (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 16 mars 1905).

37. Tschirch et Studer. — Colophane d'Amérique (*Arch. d. Pharm*, t. **241**, p. 495-522, octobre 1903; *Mon. Scient.*, t. **18**, p 599, 1904).

38. Fahrion. — Etude de la colophane (*Zeit. f. angew. Chem.*, p. 239-241, 19 février, 1904; *Mon. Scient.*, t. **18**, p. 599, 1904).

39. P. Lévy. — Colophane d'Amérique (*Zeit. f. angew. Chem.*, p. 1739-1741, 3 nov. 1905; *Mon. Scient.*, t. **20**, p. 367, 1906).

40. Schwalbe. — Température de décomposition de la colophane d'Amérique (*Zeit. f. angew. Chem.*, p. 1852, 24 nov. 1905; *Mon. Scient.*, p. 520, 1906).

41. A. Rudling. — Indice d'iode, de saponification, d'acide et d'éther de quelques résines (*Chem. Ind.*, t. **10**, p. 51-53; *Mon. Scient.*, p. 763, 1906).

42. P. Lévy. — Colophane d'Amérique (*D. ch. G.*, t. **39**, p. 3043-3046, 1906; *Mon. Scient.*, p. 471, 1907).

43. Fahrion. — Autooxydation de la colophane (*Zeit f. angew. Chem.*, t. **20**, p. 356, 1907; *Mon. Scient.*, t. **21**, p. 177, 1907).

44. Paul Lévy. — Colophane d'Amérique (*D. ch. G.*, t. **40**, p. 3658-3660, 1907; *Mon. Scient.*, t. **22**, p. 386, 1908).

45. Schwalbe. — Colophane d'Amérique et résine de soleil (*Woch. f. Pap. fabrik.* p. 1303, 1907; résumé d'après la *Chem. Rev.*, t. **14**, p. 174; *Mon. Scient.*, t. **22**, p. 387).

46. M. Vèzes et Sans. — Sur la saponification de la colophane (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 16 mars 1905).

47. J. Sans. — Sur une réaction colorée de la colophane (Féret, Bordeaux, 1909).

48. M. Vèzes et R. Brédon. — Etude calorimétrique de la colophane (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, 22 mars et 28 juin 1909).

49. Marcusson et Winterfeld. — Acidité des résines (*Chem. Rev.*, t. **16**, p. 104, 1909; *Mon. Scient.*, t. **24**, p. 270, 1910).

50. Lévy. — Colophane d'Amérique (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 4305-4308, 1909; *Mon. Scient.* (5), t. **1**, p. 518, 1911).

51. Herty et Dickson. — Stabilité de la colophane à température élevée (*Journ. of Ind. and Eng. Chem.*, t. **1**, n° 2; *Mon. Scient.*, p. 162, 1913).

52. Fahrion. — Sur la colophane et son dosage dans les graisses (*Chem. Rev.*, t. **18**, p. 239; *Mon. Scient.*, p. 165, 1913).

53. Herty et Dickson. — Résènes des résines et oléorésines (*Journ. of Ind. and Eng. Chem.*, t. **4**, n° 7; *Mon. Scient.*, p. 106, 1914).

54. HERTY et WILLIARD. — Effet des résènes sur la mousse de savon (*Journ. of Ind. and Eng. Chem.*, t. **6**, p. 895, 1914; *Mon. Scient.*, p. 212, 1918).
55. FAHRION. — Colophanes d'Autriche et d'Amérique (*Chem. Umsc.*, t. **26**, p. 65, mai 1919; *Mon. Scient.*, p. 104, mai 1921).
56. GRÜN et WINKLER. — Action de l'acide sulfurique sur la colophane (*Chem. Umsc.*, t. **26**, p. 77, juin 1910).
57. SALVATERRA. — Mesure de l'indice de saponification des résines très colorées (*Chem. Zeit.*, t. **43**, p. 765, nov. 1919).
58. LABATUT. — Etude dilatométrique de la colophane landaise (*Soc. des Sc. de Bordeaux*, P. V., p. 18, 1919).
59. LABATUT. — Etude viscosimétrique de la colophane landaise (*Soc. des Sc.*, P. V., p. 22, 1919).
59 *bis*. M. VÈZES. — Sur la fusion de la colophane landaise (*Soc. des Sc.*).
60. ERICK et STOCK. — La nature chimique de la colophane américaine (*Chem. Umsc.*, t. **22**, p. 288, 1921).
61. VEITCH et STERLING. — Changements subis par la colophane pulvérisée (64ᵉ Congrès de l'*Am. Chem. Soc.*, 1922).

IV. — *Acides résiniques cristallisés.*

62. VESTERBERG. — Production de rétène à partir de l'acide abiétique (*D. ch. G.*, t. **36**, p. 4200, 1903; *Mon. Scient.*, p. 444, juin 1904).
63. TSCHIRCH et STUDER. — Constitution de l'acide abiétique (*Arch. d. Pharm.*, t. **241**, p. 523-542, oct. 1903; *Mon. Scient.*, p. 591, 1904).
64. EASTERFIELD et BAGLEY. — Constitution de l'acide abétique (*Journ. Chem. Soc.*, t. **85**, p. 1238-1249; *Mon. Scient.* p. 357, 1906).
65. ENDEMANN. — Contribution de l'acide abiétique (*Am. chem. Journ.*, t. **33**, p. 523-531, juin 1905; *Mon. Scient.*, p. 362, 1906).
66. VESTERBERG. — Acides résiniques des conifères (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 3331, 1885; t. **19**, p. 2167, 1886; t. **20**).
67. VESTERBERG. — Acides résiniques des conifères (*Mon. Scient.*, t. **16**, p. 354, 1902).
67 *bis*. VESTERBERG. — Acides résiniques des conifères (*D. ch. G.*, t. **38**, p. 4125-4132, 1905; *Mon. Scient.*, p. 520, 1906).
68. VESTERBERG. — Acides résiniques des conifères (*D. ch. G.*, t. **40**, p. 120, 1907; *Mon. Scient.*, p. 477, juillet, 1907).
69. KLASON et KÖHLER. — Etude chimique des acides de la résine de sapin (*Journ. f. pr. Chem.*, t. **73**, p. 337-358, 1906; *Mon. Scient.*, p. 466, 1907).
70. KORITSCHONER. — Etude de l'acide abiétique (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **20**, p. 641, 1907; *Mon. Scient.*, p. 384, 1908).
71. SCHKATELOFF. — Sur les propriétés de la résine et le traitement de la gemme (*Mon. Scient.*, t. **22**, p. 217, 1908).
72. SCHKATELOFF. — Acide résinique dextrogyre (*Mon. Scient.*, t. **22**, p. 548, 1908).

73. SCHULZ. — Acides de l'huile de résine (*Chem. Rev.*, t. **16**, p. 186, 1er août 1909; *Mon. Scient.*, t. **24**, p. 274, 1910).
74. S. LESKIEWICZ. — Constituants solides des térébenthines (*Journ. f. pr. Chem.*, t. **81**, p. 403-420, 1910; *Mon. Scient.* t. **1**, p. 520, 1911).
75. KÖHLER. — Origine et mode de formation des acides résiniques (*Journ. f. pr. Chem.*, t. **85**, p. 523, 1911; *Mon. Scient.*, t. IV, p. 87, 1914).
76. KÖHLER. — Etude chimique de la résine de sapin rouge (*Journ. f. pr. Chem.*, t. **85**, p. 534, 1911; *Mon. Scient.*, t. **4**, p. 91, 1914).
77. LÉVY. — Constitution de l'acide abiétique (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **81**, p. 145, 1913; *Mon. Scient.*, t. **6**, p. 151, 1916).
78. TSCHUGAEFF et TEEARU. — Etude de l'acide pimarique (*D. ch. G.*, t. **46**, p. 1769; *Mon. Scient.*, t. **6**, p. 156, 1916).
79. ELLINGSON. — Acide abiétique et ses sels (*Am. chem. Soc.*, t. **36**, p. 325, 1914; *Mon. Scient.*, t. **8**, p. 207, 1918).
80. SCHULZ. — Isomérie optique des acides abiétiques (*Chem. Zeit.*, 1917; *Mon. Scient.*, t. **10**, p. 108, 1920).
81. JOHANSSON. — Etude de l'acide abiétique (*Arch. f. Min. Geol.*, t. **6**, no 19, juillet 1917; *Mon. Scient.*, t. **11**, p. 73, 1921).
82. KNECHT et HIBBERT. — Sur quelques constituants des colophanes de France et d'Amérique (*Journ. Soc. Dyers colour.*, t. **35**, p. 148-154, juin 1919; *Mon. Scient.*, t. **11**, p. 107, 1921).
83. ELLINGSON. — Mode d'extraction, poids moléculaire, propriétés des sels (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **16**, p. 490).
84. SUREDA. — Sur l'acide abiétinique de la colophane espagnole (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **18**, p. 490).
85. ASCHAN. — Acide pinabiétique. Préparation et purification (*Ann. Chem.*, t. **424**, p. 117; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **30**, p. 1545).
86. VIRTANEN. — Identité de l'acide abiétique de Johansson et de l'acide pinabiétique (*Bull. Soc. Chim* (4), t. **30**, p. 1545; *D. ch. G.*, t. **53**, p. 1880, 1920).
87. ASCHAN. — Acides colophoniques, nouveaux constituants de la colophane (*D. ch. G.*, t. **54**, p. 867, 1921; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **30**, p. 1202).
87 *bis*. ASCHAN, FOUTEL et SIMOLA. — Nitrosochlorure, nitrosite et nitrosate des acides pinabiétique et abiétique (*D. ch. G.*, t. **55**, p. 2944, 1922).
88. FAURION. — Identité des acides colophoniques de Aschan et des acides oxyabiétiques de Fahrion (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **30**, p. 1546).
89. ASCHAN. — Réponse à Fahrion (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **32**, p. 1077).
90. SCHULTZ. — Dosage de l'acide abiétique au moyen de l'acétate de mercure (*Bull. Soc. Chim.*, t. **31**, p. 1353).
91. KAUFMANN et FRIEDEBACK. — Sur une cire d'aiguilles de pin et quelques éthers de l'acide abiétique (*Bull. Soc. Chim.*, t. **32**, p. 1550).

92. **Bougault** et **Bourdier**, — Cire d'aiguilles de pin *(Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **29**, p. 561, 1909).
93. **Grün** et **Winkler**. — Action de SO^4H^2 sur la colophane *(Chim. Ind.*, t. **2**, p. 1358, 1919).
94. A. **Grün**. — Sur la constitution des acides de la colophane *(Zeit. der Deuts. Ol ind. Fett. Ind.*, p. 48, 1921).
95. M. **Vèzes**. — Chaleur de formation de l'acide pimarique *(Soc. des Sc. de Bordeaux*, 27 juin 1918).
96. L. **Steele**. — Sur l'acide abiétique et certains abiétates métalliques *(Ann. Chem.*, t. **44**, p. 1333, 1922; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **32**, p. 1761).
97. J. **Labatut** et A. **Duffour**. — Cristallisation par voie sèche de la colophane landaise *(Soc. des Sc. de Bordeaux*, p. 31, 1919).
98. A. **Duffour**. — Introduction à l'étude de la constitution des résines de conifères *(Soc. des Sc. de Bordeaux*, P. V., p. 37, 1919).
99. G. **Dupont**. — Les constituants cristallisés de la gemme du pin maritime. I. Les acides pimariques *(Bull. Soc. Chim.* (4), t. **29**, p. 718, 1921).
99 *bis*. G. **Dupont**. — II. Isomérisation de l'acide lévopimarique. *(Bull. Soc. Chim.* (4), t. **29**, p. 726, 1921).
100. A. **Duffour**. — Observation cristallographique sur quelques acides résiniques obtenus par M. Dupont *(Soc. des Sc. de Bordeaux*, P. V., p. 79, 1920).
101. A. **Duffour**. — Sur un nouvel exemple de formes hémièdres non conformes au signe de l'activité optique *(C. R.*, t. **175**, p. 109, 1922).
102. **Ruzicka** et **Meyer**. — Sur la connaissance de l'acide abiétique *(Helv. Chem. Acta*, t. **5**, p. 315, 1922; *Bull. Soc. Chim.*, t. **32**, p. 1762).
103. G. **Dupont** et R. **Uzac**. — Sur l'identité des acides abiétiques tirés des diverses colophanes (*Bull. Soc. Chim.* (4), t. **35**, p. 394).
104. G. **Dupont**. — Sur les constituants de la gemme d'Alep *(Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 879, d° p. 890).
104 *bis* H. M. **Bunbury**. — La constitution de la colophane *(Chem. Age*, vol. 9, p. 650-678, 1923).
104 *ter* G. **Gupont**. — Hypothèse sur les relations d'origine entre les terpènes et les acides cristallisés constituant les résines de conifères *(Bull. Soc. chim.* (4), t. **25**, p. 892).

V. — *Sels et éthers des acides résiniques.*

105. **Larghier des Bancel**. — Sur la solidité des résinates colorés soumis à l'action de la lumière *(C. R.*, t. **155**, p. 280).
106. **Nelson**. — Osmose de divers sels à travers une membrane de caoutchouc *(Bull. Soc. Chim.* (4), t. **14**, p. 1127).
107. **Readle** et **Stevens**. — Colle de résine *(Chem. News*, t. **93**, p. 155, 1906; *Mon. Scient.*, p. 765, 1906).
108. **Rebs**. — Dosage de la résine dans le papier *(Mon. Scient.*, p. 487, 1907).

109. READLE. — Dosage de la résine dans le papier (*Chem. News*, p. 187, 1907).
110. PARDELLER. — Résinates métalliques (*Seif. Zeit.*, p. 1256-1285-1337-1362-1390, 1909; *Mon. Scient.*, p. 526, 1911).
111. KLEMM. — Remplacement de la résine en papeterie (*Zeit. f. ang. Ch.*, t. **23**, p. 116, 1910; *Mon. Scient.*, p. 533, 1911).
112. SCHWALBE. — Remplacement de la résine en papeterie (*Zeit. f. ang. Ch.*, t. **23**, p. 116, 1910; *Mon. Scient.*, p. 533, 1911).
113. BOTTLER. — Sur les résines durcies (*Chem. Rev.*, t. **17**, p. 292 et t. **18**, p. 2 et 32; *Mon. Scient.*, p. 171, 1913).
114. BOTTLER. — Sur les éthers pour vernis et leur emploi (*Chem. Rev.*, t. **18**, p. 51 et 75; *Mon. Scient*, p. 174, 1913).
115. SCHWALBE. — Sur le collage du papier à la résine (*Zeit. f. ang. Ch.*, t. **24**, p. 1918, 1911; *Mon. Scient.*, p. 177, 1913).
116. REMINGTON, BOWACK et DAVIDSON. — Le collage du papier (*Journ. Ind. Eng. Chem.*, t. **3**, p. 466; *Mon. Scient.*, p. 178, 1913).
117. NEUGERAUER. — Réactions produites dans le collage du papier (*Zeit. f. ang. Chem.*, t. **25**, p. 2155; *Mon. Scient.*, p. 101, 1914).
118. BOTTLER. — Nouveaux siccatifs (*Chem. Rev.*, t. **19**, p. 265-296, 1912; *Mon. Scient.*, p. 111, 1914).
119. SCHULZ. — Saponification des éthers résiniques (*Chem. Rev.*, t. **19**, p. 291, 1912; *Mon. Scient.*, p. 117, 1914).
120. MARCUSSON. — Analyse de colle de résine (*Chem. Rev.*, t. **21** (1). *Mon. Scient.*, p. 229, 1916).
121. SAMMET. — Dosage de la résine dans le papier (*Hour. Ind. Eng. Chem.*, t. **5**, p. 732; *Mon. Scient.*, p. 231; 1916).
122. KRAUSS. — Siccatifs au cobalt (*8e Congrès international de Chimie appliquée*, t. **12**, p. 127 et t. **32**, p. 98; *Mon. Scient.*, p. 231, 1916).
123. ANDES. — Préparation des siccatifs liquides (*Chem. Rev.*, t. **22**, p. 264, 1913; *Mon. Scient.*, t. 237, 1916).
124. BOUGHTON. — Recherche de la résine dans les siccatifs (*Chem. Eng.*, 1918; *Mon. Scient.*, p. 123, 1920).

VI. — *Huiles de résine.*

126. M. VÈZES. — L'industrie des huiles de résine, Féret, éditeur, Bordeaux, 1903 (*Rev. Commerc. et Colon. de Bordeaux*, 1902 et 1903).
127. UNVERDORBEN. — (*Ann. de Poggendorf*, t. **8**, p. 405; 1826).
128. PELLETIER et WALTER. — (*Ann. Chim. Phys.* (2), t. **67**, p. 269).
129. SCHIEL. — (*Ann. de Liebig.*, t. **115**, p. 96, 1860).
130. KRAFFT. — (*Répert. Chim. Appl.*, t. **1**, p. 176; 1851).
131. TIELBORNE. — *Chem. News*, t. **20**, p. 38, 1869).
132. KELBE. — (*D. ch. G.*, t. **13**, p. 888-1157-1827, 1880, t. **14**, p. 1240, 1881 et *Ann. de Liebig*, t. **210**, p. 1, 1881).
133. Ad. RENARD. — (*Ann. Chim. Phys.* (6), t. **1**, p. 223, 1884).
134. RENARD. — (*Bull. Soc. d'Encourag.*, t. **83**, p. 502, 1884).
135. KELBE et LWOLFF. — (*D. ch. G.*, t. **16**, p. 351, 1883).

136. Lwolff. — *(D. ch. G.*, t. **20**, p. 1017, 1887)
137. Ad. Renard. — *(Mon. Scient.*, p. 748, 1888).
138. Chenevier. — *(Mon. Scient.*, p. 685, 1890).
139. Klimont. — *Chem. Rev.*, t. **1**, p. 3, 1894).
140. Bruhn. — *(Chem. Zeit.*, p. 1105, 1900).
141. Bischoff et Nastvogel. — *(Mon. Scient.*, t. **16**, p. 359, 1902).
142. Tschirch et Wolff. — *Mon. Scient.*, t. **21**, p. 484, 1907).
143. Schultz — *(Mon. Scient.*, t. **24**, p. 261, 1910).
144. Spayd. — Huile de résine *(Chem. Rev.*, t. **13**, p. 143; *Mon. Scient.*, p. 487, 1907).
145. Schultz. — Huile de résine *(Lieb. Ann. Chem.*, t. **259**, p. 129-144; 10 mars 1908; *Mon. Scient.*, p. 259, 1910).
146. Brand. — Poix de brasserie *(Zeit. f. Gesamten Brauwesen*, t. **32**, p. 265; *Mon. Scient.*, p. 268, 1910).
147. Fahrion. — Résinate liquide *(Zeit. f. ang. Chem.*, t. **22**, p. 582, 1909; *Mon. Scient.*, p. 268, 1910).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 23 JUIN 1924.

Présidence de M. WILD, *président.*

MM. André CHRÉTIEN et Eugène CORNEC; *Etude sur le système Eau-chlorure de sodium-nitrate de sodium.* — Les mesures de solubilités ont été faites à 0°, 75° et 100°. La méthode des restes a été utilisée pour déterminer les phases solides. A 0° et 75° il n'y a pas de difficulté spéciale; seules phases solides : ClNa et NO^3Na. A 100° la méthode indiquait que le ClNa pouvait renfermer de 0 à 3 0/0 de NO^3Na (solutions solides). Nous admettons cependant que le ClNa est pur, car dans des expériences de clairçage rapide des cristaux formés à 100°, nous avons obtenu ce sel à l'état de pureté. L'apparence de solutions solides est due à une faible évaporation à 100° au moment de la séparation des restes; il n'a pas été possible de l'éviter.

Une étude de Lortsch sur le lessivage de minerais particulièrement riches en ClNa conduisait à admettre, au dessus de 80°, l'existence d'un sel double entre le chlorure et le nitrate. Cette interprétation est à rejeter. Les anomalies constatées par Lortsch s'expliquent par la disparition, dans ses expériences, du NO^3Na, comme phase solide au dessus de 80°.

Les densités des solutions saturées ont été déterminées aux mêmes températures; des diagrammes établis on déduit facilement qu'au refroidissement d'une solution quelconque, saturée de ClNa et non saturée de NO^3Na, la densité de la solution augmente à mesure que l'on refroidit, passe par un maximum, puis diminue ensuite rapidement. L'augmentation de densité correspond à la précipitation du ClNa, la diminution se produit dès que le nitrate commence à se déposer.

MM. HACKSPILL et RUFFIN; *Sur le stockage et le transport du brome dans des récipients métalliques.* — Les auteurs ont confirmé et complété les recherches faites antérieurement par différents auteurs sur l'attaque des métaux par le brome.

Ils démontrent que la conservation de cet halogène dans des récipients en fer, ou mieux encore en zinc, présenterait un certain nombre d'avantages.

Au cours de la discussion qui suivit cette communication, M. Mignonac fit observer que le zinc serait préférable au fer dont une trace suffit pour empêcher le brome de réagir sur certains produits organiques.

M. Marcel Bader; *Dérivés de l'indigo.* — L'indigo, qui a été un grand facteur de progrès en chimie organique, vient d'être l'objet d'études nouvelles, non moins intéressantes que celles qui les ont précédées. M. Madelung a publié récemment (*D. ch. G.*, février 1924, voir aussi analyses, *Bull.*, 1924, p. 841-842), ses recherches sur les produits d'hydrogénation de l'indigo en milieu acide et sur les produits d'alcoylation et d'acylation du dihydro-indigo (leucoindigo), qui ont révélé de la part de ces corps une souplesse chimique et des aptitudes à la réaction vraiment extraordinaires, tels les phénomènes de déshydrogénation spontanée, de dédoublement, de polymérisation, etc...

Aux éthers-oxydes normaux de la formule :

```
           OR              OR
          /               /
         C               C
       /  \\           // \
  C6H4     C ———— C        C6H4
       \  /           \   /
        NH              N
                        H
```

(Grandmougin, *C. R.*, t. **174**, p. 758).

et aux éthers quinoliques de la formule :

```
     R   OH(R)           O
      \  /              //
       C               C
     /  \            /   \
C6H4     C ═════ C        C6H4
     \  /            \   /
      N                N
      H                H
```

(Tchilikine, *Centralblatt*, 1916 (I), p. 912).

considérés comme les principaux produits d'alcoylation du leuco-indigo, M. Madelung ajoute un type nouveau de dérivés isomères : les C-di-alcoyl-iso-dihydro-indigos, de la formule :

```
          CO        R  R     CO
        /    \     /   |   /    \
   C6H4        C ———— C          C6H4
        \    /           \     /
          N                 N
          H                 H
```

Par analogie, M. Madelung suppose pouvoir trouver parmi les produits acylés du leucoindigo, dont les formules de structure ont

été beaucoup discutées, outre les dérivés O-acylés, aussi des composés C-acylés.

Dans le cas particulier des éthers-sels minéraux, comme l'éther di-sulfurique acide du leucoindigo, qui nous est bien connu et que nous avons obtenu en 1922, en collaboration avec M. Sunder, en faisant agir l'acide chlorosulfonique en présence de pyridine sur du leucoindigo très sec, nous avons la certitude presque complète que c'est un éther-O-sulfurique salifié de la formule :

```
              NH4, Na, K, Ca/2 ...                  NH4, Na, K, Ca/2 ...
              ~~~~                                  ~~~~
         O-SO3H.Py                             O-SO3H.Py
         |                                     |
         C                                     C
        / \\                                  // \
   C6H4    C ----------------------------- C      C6H4
        \ /                                  \ /
         N                                     N
         H                                     H
```

Toutes les propriétés plaident en faveur de cette conception, notamment la transformation instantanée et quantitative de ce genre de corps en indigo par l'action d'un agent d'oxydation même faible (Cl^3Fe, HNO^2), retransformation que nous considérons comme une manifestation de la réactivité des doubles liaisons conjuguées et non-saturées :

```
        O—          O—
       /           /
      C           C
     / \\       // \
         C———C
        /     \
```

que l'on trouve dans le leuco-indigo, dans l'hydroquinone, dans l'anthrahydroquinone, etc... et que la sulfatation n'a pas diminuée.

L'éther-sel disulfurique sodique du leuco-indigo, connu sous le nom de « Indigosol O » (DH et CNMC) (1), est isomère avec le déhydroindigo-bisulfite de M. Kalb (B.A.S.F.), dont la structure est très probablement, comme l'admet aussi M. Madelung :

```
                                  SO3Na
          CO      SO3Na          |  CO
         /  \    /               | /  \
    C6H4      C ----------------- C      C6H4
         \  /                      \  /
          NH                        NH
```

les groupes SO^3Na étant fixés aux C. Les propriétés des deux corps sont très différentes.

Aussi, le déhydro-indigo-bisulfite, ne régénérant l'indigo qu'imparfaitement et lentement, ne se prête-t-il pas, comme l'indigosol O, à des applications tinctoriales.

(1) DH signifient Durand et Huguenin, S. an. à Huningue, Haut-Rhin, CNMC signifient Compagnie Nationale de Matières Colorantes à Paris.

M. Bader fait quelques démonstrations pour donner une idée des applications nombreuses et toutes très faciles de l'indigosol O et renvoie les intéressés à ses communications détaillées, publiées sous le même titre dans *Chimie et Industrie*, numéro spécial de mai 1924, p. 449-455, consacré au 3ᵉ Congrès de Chimie Industrielle de Paris, 1923.

MM. H. Gault et R. Truffault ont repris l'*étude de la chloruration du chloroforme*, réaction qui constitue l'une des phases de la chloruration du méthane. ils ont cherché à préciser le rôle que jouent, dans cette réaction, la longueur d'onde de la lumière, la température et les catalyseurs. La chloruration qui n'a pas lieu à l'obscurité, commence dans le violet et devient vive dans le début de l'ultra-violet. A la lumière de l'arc électrique, elle n'a pas lieu à basse température, mais seulement à partir de — 5°. Elle devient vive vers 10°. Les auteurs ont cherché à mettre en évidence l'action du chlorure ferrique. Alors que, à la lumière de l'arc électrique, un courant de chlore passant dans le chloroforme pendant un temps suffisant, le transforme complètement en tétrachlorure de carbone, il n'exerce aucune action, si le chloroforme est saturé de chlorure ferrique. L'action de ce sel n'est pas due à ses propriétés déshydratantes, ni vraisemblablement à ses propriétés chimiques, mais il semble agir en absorbant les radiations actives qui favorisent la chloruration.

M. André Chrétien; *Les systèmes ternaires eau-chlorate de potassium-chlorure de potassium et eau-chlorate de K-bromure de K.* — Chaque système a été étudié à 25° et à 100°. On ne rencontre comme phases solides que les sels purs : chlorate, chlorure, bromure. On a comparé les deux systèmes. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en exprimant la composition des solutions saturées de la manière suivante : x mol. de ClK (ou BrK), y mol. de ClO^3K, $100 - (x+y)$ mol. d'eau. A 25°, les deux branches d'isothermes qui correspondent au chlorate sont très voisines; l'écart maximum est de l'ordre de $0^{mol},01$ de chlorate. A 100°, l'écart ne dépasse pas $0^{mol},1$.

On doit penser que les nappes du chlorate dans les deux systèmes sont voisines; vers les basses températures elles se confondent pratiquement.

Le travail est continué; d'autres systèmes seront étudiés et comparés de la même manière.

MM. H. Gault et A. Funke, poursuivant leurs *essais de saponification de l'éther méthylènedibenzoylpyruvique*, ont plus spécialement étudié l'action de l'acide sulfurique concentré qui leur a permis d'isoler deux composés différents dont l'un est acide et l'autre neutre. D'après l'analyse élémentaire, le corps neutre résulte de l'élimination de deux molécules d'eau dans la molécule de l'éther primitif. Il est possible que cette élimination d'eau se soit effectuée entre les oxhydriles énoliques des fonctions cétone et les deux noyaux aromatiques. En raison des difficultés de purification que présente l'acide, l'analyse n'a pu encore en être effectuée.

Dans la série des éthers alcoolydènedibenzoylpyruviques, nous avons pu préparer :

1° L'éther éthylènedibenzoylpyruvique ;
2° L'éther œnanthylidènedibenzoylpyruvique.

M. Couder; *Contribution à l'étude de la cyanamide.* — Une certaine quantité de cyanamide a été préparée pour l'étude de ses dérivés métalliques. Le procédé qui a donné les meilleurs résultats est la désulfuration de la thiorurée par HgO. Cristaux biaxes, fondant à 40°,6. Densité à 45° 1,093. Indice de réfraction $n_D = 1,460$. La réfraction moléculaire est celle qui correspond à la constitution $N{\equiv}C{-}NH^2$.

Une polymérisation lente en dicyanodiamide a été constatée dès la température de fusion, mais à une température beaucoup plus basse cette réaction est beaucoup plus rapide en présence de certains solvants. C'est ainsi que si on laisse s'évaporer une solution de cyanamide dans l'ammoniac liquide, on obtient un résidu de dicyanodiamide pure (F = 204°).

Traitée par du calcium en tournure jusqu'à coloration bleue persistante (calcium-ammonium), une telle solution donne, avec une vive effervescence, un précipité blanc. La composition de ce précipité (lavé à l'ammoniac liquide) est celle d'un mélange de cyanamide calcique avec 1/5 environ de cyanure de calcium et une petite quantité de produits ammoniacaux.

M. Volmar, continuant ses *recherches sur les lois de la photolyse*, a calculé, au moyen des données de Weinberg, l'énergie nécessaire Q pour faire passer une molécule de chlorure, bromure ou iodure alcoolique en un état critique tel qu'elle puisse entrer en réaction ; la loi de l'équivalence photochimique lui a permis d'en déduire la longueur d'onde nécessaire à la photolyse de ces composés.

Les résultats obteuus sont indiqués dans le tableau suivant :

Nature du Composé	Q (en calories)	λ
$R{-}C(H)(H){-}I$	54500	$0^{\mu},55$
$R{-}C(H)(H){-}Br$	74200	$0^{\mu},404$
$R{-}C(H)(H){-}Cl$	119500	$0^{\mu},25$

L'auteur a pu vérifier expérimentalement que :

1° La photolyse des chlorures, bromures, iodures alcooliques

s'effectue avec mise en liberté d'un carbure gazeux pour les premiers termes :

$$RI = R - + I - = \frac{1}{2}(R^2 + I^2)$$

2° La lumière jaune orangé (0μ,55) décompose faiblement les iodures alcooliques, mais non les chlorures ni les bromures : l'intervention de radiations de longueur d'onde plus courte accélère fortement cette photolyse.

3° L'ultraviolet initial, traversant le verre (0μ,4) décompose également les bromures, mais non les chlorures.

4° Les chlorures ne sont pas altérés par les radiations solaires (en l'absence d'air et d'humidité) ; ils ne sont photolysés que par l'ultraviolet moyen (ultraviolet non absorbé par une couche d'eau de 1^{cm} ($\lambda = 0\mu,25$).

MM. H. Gault et L. Klees ont poursuivi leurs recherches sur la *condensation des éthers acétylacétiques avec les éthers maloniques.* En faisant réagir l'éther malonique monobromé pur sur l'éther acétylacétique sodé, ils ont constaté que, au cours de la réaction, il se forme de l'*éther malonique*, de l'éther éthane-tétracarbonique et un produit de condensation trimoléculaire, résultant de la condensation de deux molécules d'éther acétylacétique avec une molécule d'éther malonique, dont ils étudient la constitution.

Cette étude a été étendue aux éthers alcoylmaloniques et alcoylacétylacétiques dans le but d'étudier le mécanisme de ces diverses réactions.

MM. H. Gault et B. C. Mukerji ont étudié par la détermination des indices de cuivre, l'influence d'un certain nombre de facteurs sur la variation du pouvoir réducteur des *hydro-celluloses sulfuriques.* Ils ont vérifié que la variation de l'indice de cuivre initial de la cellulose immergée dans des acides sulfuriques de concentrations croissantes, est fonction : 1° De la température ; 2° de la concentration ; 3° du temps d'immersion. Ils ont construit les courbes correspondantes et se proposent d'examiner la relation qui existe entre pouvoir réducteur et pouvoir éthérifiant des hydrocelluloses sulfuriques.

M. E. Cornec ; *Cycles pour la séparation du nitrate de potassium d'avec le nitrate de sodium.* — Une solution saturée des deux nitrates à T° est diluée puis refroidie à t° ; elle abandonne NO^3K que l'on sépare. L'eau-mère est réchauffée, évaporée à T° ; dépôt de NO^3Na, que l'on enlève jusqu'à ce que la solution restante soit saturée des deux nitrates. Et ainsi de suite. On a un cycle non alimenté.

Dans les cycles alimentés, les quantités d'eau, de nitrate de K et de nitrate de Na extraites du cycle pendant un parcours complet sont égales aux quantités introduites. L'alimentation peut se faire par une solution saturée des deux sels à T° ou à t°, ou par des mélanges solides des deux nitrates tels que ceux obtenus indus-

triellement dans certaines usines chiliennes. Dans des cycles plus compliqués l'alimentation se fait à une température comprise entre T° et t°.

Dans tous les cas les études se font sur un diagramme triangulaire (triangle isocèle ou triangle équilatéral) et les quantités de substances à mettre en œuvre dans chaque opération sont déterminées graphiquement sur le diagramme.

Les cas plus compliqués (présence de sels hydratés, de sels doubles ou de cristaux mixtes) s'étudient de manière analogue.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 137. — Coagulation lente des colloïdes de premier ordre; par M. Casimir K. JABLCZYNSKI.

(14.7.1924.)

En 1916, le prof. M. Smoluchowski conçut une exacte équation mathématique de la cinétique de coagulation des colloïdes (1) (de premier ordre); il divisa cette coagulation en deux catégories : *a)* la coagulation rapide et *b)* la coagulation lente (2).

a) La coagulation *rapide* a lieu, lorsque la quantité d'ions additionnés est assez grande pour neutraliser les charges de *toutes les particules suspendues*; naturellement, l'addition d'une nouvelle quantité d'ions reste sans influence sur le temps de coagulation.

M. Smoluchowski appuya sa théorie sur les bases suivantes : les particules ont une forme sphérique, elles sont toutes égales au moment initial et se coagulent, lorsque leurs centres se trouvent dans le rayon de la sphère d'attraction. L'auteur arrive à l'équation suivante de la vitesse de coagulation :

$$n = \frac{n_0}{1 + an_0 t} \qquad (1)$$

n_0 et n expriment les concentrations des particules au moment initial et après le temps t; a est une valeur constante. Cette équation a été vérifiée expérimentalement par R. Zsigmondy (3) ainsi que par A. Westgren et R. Reitstötter (4).

(1) M. v. SMOLUCHOWSKI. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Zeit. phys. Ch.*, 1918, t. **92**, p. 129.
(2) V. R. ZSIGMONDY, *Zeit. phys. Ch.*, 1918, t. **92**, p. 607.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Zeit. phys. Ch.*, 1912, t. **92**, p. 750.

Je pense que pour pouvoir appliquer l'équation (1), la condition de M. Smoluchowski que toutes les particules doivent être au commencement égales, n'est pas indispensable ; car tout de suite après l'addition de l'électrolyte, l'hydrosol devient non homogène ; à côté des particules simples apparaissent des doubles, triples, etc.

b) La coagulation *lente* a lieu, lorsque la quantité de l'électrolyte additionné n'est pas suffisante pour priver les particules de leurs charges. Smoluchowski élargit une équation (1) sur ce cas aussi ; d'après l'auteur « la force d'attraction des particules devient alors si affaiblie, que de tous les chocs seulement une certaine partie, qui dépend de la concentration de l'électrolyte additionné cause une union immédiate des particules ». Si nous désignons cette partie par le coefficient fractionnaire ε, l'équation 1 changera en :

$$n = \frac{n_0}{1 + \varepsilon a_1 n_0 t} \qquad (2)$$

Smoluchowski voit l'affirmation de l'équation (2) dans les expériences de Paine (1) sur la vitesse de coagulation de l'hydrosol $Cu(OH)^2$. Paine arriva à la conclusion que la vitesse de coagulation est proportionnelle à la 5-6e puissance de la concentration de l'électrolyte :

$$\varepsilon = C^5 \text{ à } C^6 \qquad (3)$$

L'équation 3 d'après Smoluchowski n'a pas de valeur théorique.

En profitant de la méthodique et des résultats de mon travail sur la vitesse de coagulation de deuxième ordre (2), je me suis proposé d'examiner la coagulation lente de deux colloïdes de premier ordre : *l'hydrate ferrique* $Fe(OH)^3$, *et le sulfure arsénieux* As^2S^3 sous l'influence du chlorure de potassium.

Méthodes expérimentales.

Mode d'expériences. — J'examinai l'absorption de la lumière par l'hydrosol à l'aide du spectrophtomètre de Kœnig-Martens. Dans le compartiment B de la cuve à absorption muni d'une baguette à agitation (voir le mémoire p. 1286) je versai 10 cc. de l'hydrosol examiné et, ensuite, en agitant, j'ajoutai 5 cc. de solution de chlorure de potassium d'une cuvette paraffinée ; dans le compartiment A se trouvait de l'eau. Après 10-20 secondes je commençai les mesures en observant dans le temps marqué l'angle α, pour lequel les deux demi-champs étaient également clairs. Pour les mesures avec l'hydrate ferrique j'employai la lumière rouge ; pour les mesures avec le sulfure arsénieux, la lumière jaunâtre verte. Pendant toute la mesure la baguette était tenue en agitation à la vitesse de 500-600 tours à la minute, afin que le colloïde précipité ne puisse se déposer et causer par cela des fautes de mesure.

(1) *Koll. Zeit.*, 1912, t. **11**, p. 115.
(2) Voir ce *Bulletin*, p. 1286.

Mesures avec l'hydrate ferrique.

Préparation de l'hydrate. — On dissout 10 gr. de *Ferrum oxydatum dialisatum* dans 500 cc. d'eau; de 300 cc. de cette solution, l'hydrogel $Fe(OH)^3$ fut précipité par un peu d'ammoniaque; on le dissout dans les 200 cc. restants après l'avoir filtré et lavé; puis on ajoutait de l'eau jusqu'à 1000 cc. et filtrait soigneusement. Le liquide était d'un brun sombre avec uue forte opalescence dans la lumière réflétée, et contenait 0gr,744 de $Fe(OH)^3$ ainsi que 0gr,042 de Cl en 100 cc. La présence du chlore s'explique par la présence de $FeCl^3$ dans le *Ferrum oxydatum dialis.* pour peptoniser le $Fe(OH)^3$.

Résultats des mesures. — J'employai pour la coagulation des solutions : 0,250; 0,300; 0,350; 0,400 et 450 norm. de KCl. Dans les tableaux suivants 1 et 2, je donne deux de ces mesures; les autres

Tableau 1. — 10 cc. $Fe(OH)^3$ + 5 cc. KCl 0,250 norm.		
t min.	$\alpha°$	$K \times 10^{-3}$
0	55,00	»
5	56,80	5,88
10	58,20	5,28
15	59,65	5,17
20	61,10	5,17
25	62,65	5,26
30	64,50	5,56
40	66,90	5,38
		5,39

Tableau 2. — 10 cc. $Fe(OH)^3$ + 5 cc. KCl 0,450 norm.		
t sec.	$\alpha°$	$K \times 10^{-3}$
0	58,80	»
8	62,05	430,8
16	65,10	433,2
24	67,85	431,3
32	70,60	441,5
40	72,45	423,2
		432,0

sont semblables. Nous trouvons dans la première rubrique le temps en minutes (secondes); dans la deuxième l'angle α; dans la troisième le coefficient K, calculé d'après l'équation :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = Kt \qquad (4)$$

la même que j'appliquai dans le travail précédent; α_0 exprime l'angle au moment de la première mesure ($t = 0$). On voit d'après ces tableaux que le coefficient K a dans toutes les mesures une bonne constance, ce que nous pouvons exprimer comme antérieurement pour les colloïdes de second ordre sous forme de règle : *le degré du trouble* (1) *du colloïde de premier ordre augmente proportionnellement au temps.* L'équation (4) prend une signification fondamentale. Le passage de l'équation (4) à l'équation (2) est simple et peut être exécuté de la manière que j'ai exposé dans l'ouvrage

(1) Ce *Bulletin*, p. 1286.

précédent. Les équations de Smoluchowski 1 et 2 furent vérifiées.

Quoique depuis l'apparition de la théorie de Smoluchowski six ans soient déjà écoulés, *deux* travaux seulement ont paru. Ce fait est causé par les difficultés de la méthodique du travail et les conditions exigés par la méthode de Smoluchowski; la première difficulté est le calcul du nombre de grains n, ce qui n'est pas une chose facile et qui exclue les amicrons, invisibles dans l'ultra microscope; c'est pourquoi beaucoup de solutions colloïdales durent être abandonnées comme objet d'examen.

L'autre difficulté c'est la condition que tous les grains soient égaux; nous connaissons peu de colloïdes, outre l'or, qui aient les grains identiques.

L'équation 4, au contraire, n'exige aucune de ces conditions, quoique elle mène directement aux équations 1 et 2; et comme la méthodique du travail à l'aide du spectrophotomètre est excessivement simple et facile à exécuter sur tous les hydrosols, ainsi qu'exacte, je pense que l'équation (4) est *la plus pratique et en même temps la plus générale expression* de la cinétique des coagulations rapide et lente non seulement des colloïdes de premier mais aussi de second ordre.

Concentration du chlorure de potassium et le coefficient de coagulation K. — J'ai mentionné plus haut, que la valeur ε dans l'équation (2) pour la coagulation lente doit être proportionnelle à la 5-6e puissance de la concentration de l'électrolyte (voir l'équation 3). La même chose doit se rapporter aussi au coefficient K de l'équation 4 :

$$K = K_0 C^5 \quad \text{jusqu'à} \quad K_0 C^6 \tag{5}$$

J'essayai de calculer K_0 de 5 épreuves (voir K_0 du tableau 3). Je n'obtins de constance de K ni pour l'exposant 5 ni pour l'exposant 6. Seulement l'exposant 7,5 amène un certain accord de K_0 comme on le voit dans la rubrique 3 sur le tableau 3.

Tableau 3.

C norm.	$K \times 10^{-3}$	K_0 (l'exposant 7,5)
0,250	5,39	176,7
0,300	23,56	196,7
0,350	76,58	201,1
0,400	183,06	177,0
0,450	432,00	217,0

Il serait difficile de voir dans ces chiffres une stabilité de K_0; mais une équation du type 5 est en général sans utilité pour ce but, car selon cette équation pour les concentrations croissantes c, K augmenterait aussi infiniment, ce qui ne concorde pas avec les

expériences de Zsigmondy sur la coagulation rapide de l'hydrosol d'or (voir l'introduction); ainsi que pour des concentrations c diminuant jusqu'à zéro, K devrait diminuer aussi jusqu'à zéro. En l'absence de l'électrolyte, l'hydrosol devrait être absolument stable. Ceci ne concorderait pas avec des observations nombreuses, affirmant que de petites quantités d'électrolytes stabilisent même les hydrosols. L'équation du type 5 peut tout au plus servir à interpoler avec un exposant propre pour chaque hydrosol.

Influence de l'agitation. — J'ai mélangé rapidement 20 cc. de l'hydrosol $Fe(OH)^3$ avec 10 cc. de KCl 0,300 norm. Je versai ce liquide dans *les deux* compartiments. Le compartiment B contenait la baguette à agitation tournant à la vitesse de 550-600 tours à la minute. Si l'agitation devait accélérer la coagulation, l'angle α devrait croître avec le temps; dans le cas contraire l'angle α resterait le même, seulement le champ de vue s'assombrirait. L'expérience s'accorda avec la dernière éventualité (voir tableau 4).

Tableau 4. — 20 cc. $Fe(OH)^3$ + 10 cc. KCl 0,300 norm.

t min.	α°
0	37,0
2	37,0
4	37,0
8	37,0
12	37,0
20	37,0

Après 20 minutes le champ était déjà très sombre : la coagulation arrivait à son terme. Il s'en suit la conclusion : *l'agitation est sans influence sur la vitesse de coagulation des colloïdes de premier ordre.* J'ai déduit la même conclusion pour les colloïdes de deuxième ordre (voir le mémoire précédent : le chlorure d'argent).

Mesures avec le sulfure arsénieux.

Préparation de l'hydrosol. — On portait à l'ébullition 2 gr. d'As^2O^3 dans 750 cc. d'eau jusqu'à la dissolution; ajoutait de l'eau jusqu'à un litre; laissait passer dans cette solution de l'hydrogène sulfuré pendant une heure; puis on la filtrait.

Le liquide était parfaitement transparent et fort opalescent dans la lumière réfléchie, il contenait de l'hydrogène sulfuré libre.

Résultats des mesures. — J'employai pour la coagulation des solutions : 0,150; 0,175; 0,200 et 0,225 norm. de KCl. J'exécutai les mesures comme celles avec $Fe(OH)^3$, c'est-à-dire que dans 10 cc. de l'hydrosol d'As^2S^3 du compartiment B je versai 5 cc. de la solution

de KCl et après 10-20 secondes je commençai la première mesure en agitant le liquide continuellement. Avec la solution 0,250 norm. la coagulation allait trop rapidement ; avec 0,100 norm., trop lentement. Je n'expose que deux mesures (tableaux 5 et 6) avec 0,150

Tableau 5. — 10 cc. As^2S^3 + 5 cc. KCl 0,150 norm.		
t min.	α°	K × 10^{-3}
0..........	45,40	»
5..........	47,45	6,23
10..........	49,95	6,94
15..........	51,60	6,33
20..........	53,90	6,55
25..........	55,75	6,43
30..........	57,85	6,52
35..........	60,10	6,69
40..........	61,75	6,59
		6,53

Tableau 6. — 10 cc. As^2S^3 + 5 cc. KCl 0,250 norm.		
t min.	α°	K × 10^{-3}
0..........	49,00	»
0,25.......	54,90	369
0,50.......	59,65	336
0,75.......	64,95	359
1,00.......	69,25	361
1,25.......	72,80	659
1,50.......	74,95	373
		359

et avec 0,225 norm. de KCl. On voit dans ces tableaux que K a une *excellente constance*. Les conclusions déduites des expériences avec $Fe(OH)^3$ ont donc une valeur aussi pour l'hydrosol du sulfure arsénieux.

Je ne cherchai pas une relation entre K et la concentration *c* du chlorure de potassium, car la vitesse de coagulation du trisulfure d'arsenic dépend en grande mesure de l'excès de l'hydrogène sulfuré dans l'hydrosol ; *plus il y a de H^2S d'autant plus lentement se précipite l'As^2S^3*. Ceci est démontré par les deux expériences suivantes (tableaux 7 et 8) exécutées avec le même hydrosol As^2S^3 ; pour l'expérience 7 je fis passer l'hydrogène sulfuré dans l'hydrosol pendant un temps très court, alors que pour l'expérience 8 je saturai le liquide avec H^2S sous pression. Le coefficient de coagulation K tombe sous l'influence de l'excès de H^2S qui est un agent stabilisant, ce qu'on savait d'ailleurs depuis longtemps.

Je fis aussi une mesure avec un hydrosol As^2S^3 qui fut privé de l'hydrogène sulfuré ; un fort courant d'air passait dans l'hydrosol pendant quelques heures, jusqu'à ce que l'odeur de H^2S disparut complètement. Il s'en suivit une chose curieuse : *un pareil hydrosol du sulfure arsénieux ne donne pas de constance de K*, comme nous le voyons sur le tableau 9. K tombe fortement. Probablement ce fait est en relation avec l'observation suivante : si nous filtrons l'As^2S^3 précipité, le liquide *sans couleur* donne avec H^2S un fort précipité d'As^2S^3 ; ceci montre que pendant le passage de l'air,

Tableau 7. — 10 cc. As^2S^3 avec l'excès de H^2S + 5 cc. KCl 0,250 norm.

t min.	$\alpha°$	$K \times 10^{-3}$
0..........	49,30	»
0,5..........	53,65	134,5
1,0..........	58,00	138,8
1,5..........	61,85	137,4
2,0..........	65,70	139,9
2,5..........	68,40	134,8
3,0..........	71,00	132,5
		136,4

Tableau 8. — 10 cc. As^2S^3 saturés H^2S sous pression + 5 cc. KCl 0,250 norm.

t min.	$\alpha°$	$K \times 10^{-3}$
0..........	46,80	»
1..........	50,70	59,7
2..........	55,65	69,0
3..........	59,00	64,6
4..........	62,05	62,0
5..........	66,60	67,3
6..........	68,90	64,4
7..........	71,05	62,4
		64,2

As^2S^3 s'hydrolysa en As^2O^3 et H^2S (1). Ce fait fera l'objet des recherches spéciales.

Tableau 9. — 10 cc. As^2S^3 privé de H^2S + 5 cc. KCl 0,125 norm.

t min.	$\alpha°$	$K \times 10^{-3}$
0..........	45,25	»
0,5..........	49,80	138,6
1..........	53,30	123,8
2..........	58,45	104,0
3..........	61,25	85,6
6..........	67,65	63,7

Mesure en présence d'un colloïde stabilisant. — On fit l'expérience suivante seulement pour compléter l'ensemble, car il est connu que les colloïdes stabilisants, comme la gélatine, la gomme arabique, etc. arrêtent complètement la coagulation des suspensoïdes de premier ordre.

Le résultat de l'expérience (tableau 10) l'affirma. On prit une solution d'As^2S^3 contenant 0,5 0/0 de gomme arabique; le liquide contenait l'hydrogène sulfuré libre.

(1) Cette réaction a lieu à 100°C, voir MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, 1904, t. I, p. 849.

On versa 5 cc. de 0,250 norm. KCl dans 10 cc. de cet hydrosol dans le compartiment B et on agit comme auparavant. Quoique la

Tableau 10. — 10 cc. As^2S^3 avec 0,5 0/0 de gomme arabique + 5 cc. KCl 0,250 norm.

t min.	$\alpha°$
0	»
1	52,80
2	52,80
3	52,80
6	52,80

quantité de KCl fut très grande, l'angle α ne changeait pas : la coagulation n'eut pas lieu (1).

Théorie générale de la coagulation.

La même équation de la coagulation pour tous les colloïdes, montre, qu'entre les colloïdes de premier ordre et ceux de second il y a une relation intime, indépendante du mécanisme de la coagulation. Et en vérité, on peut déduire ces équations des suppositions les plus générales. Je commence par le fait connu que les corps ont tendance à diminuer leur surface; plus un corps est dispersé, plus cette tendance est grande (2) ; nous pouvons accepter, comme une supposition s'accordant aux faits, que *la vitesse d'accroissement d'un rayon moyen r est inversement proportionnelle à la surface moyenne du grain :*

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k}{4\pi r^2} \qquad (6)$$

Après l'intégration de cette équation, en supposant que les grains ont la forme sphérique d'un volume moyen $\omega = \frac{4}{3}\pi r^3$, nous obtenons :

$$\omega - \omega_0 = k't \qquad (7)$$

(1) Avec l'hydrate ferrique je ne pouvais pas faire d'expériences pareilles, car le chlorure ferrique présent dans l'hydrosol donnait immédiatement un dépôt avec la gélatine ainsi qu'avec la gomme arabique.

(2) A. Galecki, *Zeit. phys. Ch.*, 1912, t. **74**, p. 174 observa que pendant la coagulation de l'hydrosol d'or disparaissent premièrement les grains les plus petits, les amicrons. Il est de même avec les gouttes de rosée sur les parois d'un vase fermé : d'abord disparaissent les petites gouttes en passant par voie de distillation dans des plus grandes.

ω_0 exprime le volume moyen du grain au moment initial et ω après le temps t. Cette équation exprime, que *le volume moyen du grain du colloïde s'accroît proportionnellement au temps*. Nous pouvons élargir l'équation 7 dans deux directions :

a) En remarquant que le volume entier du colloïde reste invariable dans l'expérience, c'est-à-dire :

$$n\omega = b = n_0\omega_0 \tag{8}$$

nous aurons :

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{k'}{b}\, t = kt \tag{9}$$

et de là nous passons à l'équation de M. Smoluchowski :

$$n = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} \tag{10}$$

b) Ou bien nous appliquons l'équation de l'absorption de la lumière dans un milieu trouble, posée encore par Lord Rayleigh (1):

$$I_B = I_A e^{-hd} \quad \text{ainsi que} \quad h = \frac{32}{3}\,\frac{\pi^4 n\omega^2}{\lambda^4}\left(\frac{H_1 - H}{H}\right)^2 \tag{11}$$

I_A est l'intensité de la lumière incidente ; I_B l'intensité de la lumière après le passage d'une couche trouble de l'épaisseur d ; H_1 et H sont les coefficients de la réfraction de la lumière par un corps dispersé et par le liquide médial ; λ, est la longueur de l'onde lumineuse. Les valeurs d, λ, H_1 et H sont constantes. En nous servant encore de l'équation 8, nous obtenons :

$$\frac{I_B}{I_A} = e^{-k_1 b\omega} \tag{12}$$

d'autre part, nous appliquons, comme pour tous les polarimètres, l'équation suivante :

$$\frac{I_B}{I_A} = \operatorname{tg}^2 \alpha \tag{13}$$

Le logarithme de ces deux équations conduit à la formule générale :

$$-k_1 b\omega \,.\, \lg e = -2 \lg \operatorname{tg} \alpha \tag{14}$$

le signe négatif apparaît, car le logarithme du côté gauche de l'équation 13 a une valeur négative.

Si nous prenons maintenant deux mesures : au temps $t = 0$ et après le temps t, ainsi que leurs volumes correspondants ω_0 et ω, et les angles α_0 et α, nous aurons avec le 14 :

$$\frac{k_1 b (\lg e)}{2} (\omega - \omega_0) = \lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 \tag{15}$$

(1) V. le mémoire suivant, p. 1286.

et de là et du 7:

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = \frac{k_1 k' b (\lg e)}{2} t = \mathrm{K} t \tag{16}$$

c'est-à-dire la deuxième équation fondamentale, confirmée expérimentalement.

Il y a une simple dépendance entre k du 10 et K du 16 :

$$k = \frac{2\mathrm{K}}{k_1 b^2 \lg e} \tag{17}$$

où k_1, comme plus haut, exprime :

$$k_1 = \frac{32}{3} \frac{\pi^3 d}{\lambda^4} \left(\frac{\mathrm{H}_1 - \mathrm{H}}{\mathrm{H}}\right)^2 \tag{18}$$

Les deux équations 10 et 16 sont *équivalentes*. La deuxième permet de faire d'une manière prompte et simple des recherches sur la cinétique de coagulation de diverses solutions colloïdales indépendamment de l'égalité ou non égalité des graisses.

On peut, d'ailleurs, amener à l'homogénéité *chaque* colloïde non homogène, p. ex. l'hydrosol ferrique ou le sulfure arsénieux en divisant mentalement les grains jusqu'aux simples particules de $Fe(OH)^3$ ou d'As^2S^3, évidemment alors égales. Rien ne nous défend alors d'appliquer le raisonnement de M. Smoluchowski dans toute son étendue à un colloïde ainsi divisé.

Les équations 10 et 16 furent déduites sans un mécanisme quelconque de coagulation. C'est la raison pour laquelle toutes deux s'appliquent de même aux colloïdes de premier et de second ordre. La différence fondamentale entre les deux genres de colloïdes reste quand même dans toute son étendue et se montre dans la propriété principale : *les colloïdes de premier ordre ne coagulent pas en présence d'un colloïde stabilisant* ; leur coagulation est causée par la perte des charges électriques, par les ions de l'électrolyte additionné et la formation des agrégats des grains *par une voie mécanique*, ce qui est arrêté par le colloïde stabilisant.

Les colloïdes de second ordre coagulent même en présence du colloïde stabilisant, comme ils ne perdent pas leurs charges, ils portent leur substance des grains plus petits aux plus grands par la solution, *la voie de diffusion*.

(Université de Varsovie. Institut de chimie minérale.)

N° 138. — La vitesse de coagulation des colloïdes de deuxième ordre; par Casimir K. JABLCZYNSKI.

(14.6.1924.)

La coagulation des colloïdes de premier ordre qui sont insolubles dans l'eau, comme les métaux, le soufre, s'appuie sur la base suivante : les grains perdent leur charge électrique par action des ions additionnés, et forment alors *mécaniquement* des agrégats.

C'est sur cette base que M. Smoluchowski (1) formula l'équation mathématique de la coagulation des colloïdes de premier ordre :

$$n = \frac{n_0}{1 + an_0 t} \tag{1}$$

où n exprime la concentration des grains (simples, doubles, etc., pris ensemble) après le temps t; et n_0 dans le temps $t = 0$. Le coefficient a est une grandeur constante. Cette équation a été confirmée expérimentalement par R. Zsigmondy (2), ainsi que par E. Westgren et F. Reitstötter (3).

La définition et quelques propriétés des colloïdes de deuxième ordre ont été posées dans un travail précédent (4). Le mécanisme de coagulation de ces colloïdes a un cours différent : la croissance du grain par voie *de diffusion* de la substance d'une partie des grains à d'autres à travers d'une solution aqueuse; les grains ne perdent pas avec cela leur charge électrique. Le travail suivant s'occupe de la vitesse de coagulation de ces colloïdes.

L'appareil. — Je me suis servi du spectrophotomètre. La lumière d'une petite lampe électrique tombait sur une cuve à absorption à faces parallèles de dimensions intérieures : 60 mm. de haut, 50 mm. de large et 15 mm. de profondeur. Une paroi étanche en verre fin divisait la cuve en deux parties ; dans l'une B, je versai la solution colloïdale observée, dans l'autre A l'eau, plus exactement la solution dans laquelle les grains du colloïde sont en suspension. La lumière, en quittant les liquides, passait dans les deux fentes du spectrophotomètre de Kœning-Martens. La largeur des fentes était de 1 mm. Entre les fentes et la cuve se trouvait un verre dépoli pour obtenir une lumière diffuse. Les deux rayons se décomposaient ensuite dans un prisme; j'ai choisi la couleur verte. Enfin, ils passaient par deux nicols, en donnant, comme dans un polarimètre ordinaire, deux demi-champs éclairés. Dans le compartiment B se trouve un milieu trouble; il faut tourner le nicol d'un angle α, afin que les deux champs soient également brillants. Entre l'intensité de la lumière I_B après le passage du milieu trouble dans B et l'intensité de la lumière I_A après le passage de A avec l'eau, il y a la relation suivante :

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \alpha_{00}} \tag{2}$$

α_{00} exprime l'angle, lorsque dans les deux compartiments se trouve l'eau. Dans les mesures suivantes je commençai par l'angle $\alpha_{00} = 45°$. De l'équation précédente nous obtenons (5) :

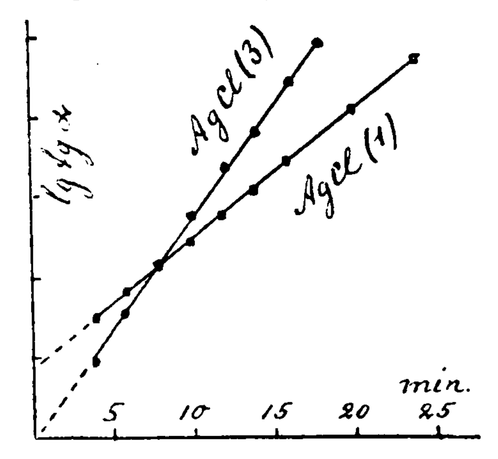
$$\lg \frac{I_B}{I_A} = -2 (\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_{00}) \tag{3}$$

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1918, t. 92, p. 129.
(2) *Ibid.*, 1918, t. 92, p. 600.
(3) *Ibid.*, 1918, t. 92, p. 750.
(4) Colloïdes de deuxième ordre, *Bull. Soc. chim. de France* (4), 1923, t. 33, p. 1391.
(5) Le signe négatif apparait, car $lg \frac{I_B}{I_A}$ est une valeur négative.

Je définis l'expression [*lgtg* α — *lgtg* α_{00}] comme « le degré d'opacité » du milieu B.

Les mesures. — Pour les mesures j'employai le chlorure et le bromure d'argent. Je versai, par exemple, 10 cc. d'une solution 0,040*n* de KCl d'une capsule en porcelaine paraffinée dans 10 cc. de 0,010*n* d'$AgNO^3$; je versai ensuite le colloïde à peine opalescent dans le compartiment B, et dans le compartiment A, une solution médiale, c'est-à-dire de 0,005*n* de KNO^3 + 0,015*n* de KCl. L'excès de chlorure de potassium était triple. Puis, chaque 2 ou chaque 4 minutes j'observai l'angle α, ce qui durait environ 5-8 secondes. Je menai les mesures jusqu'à l'angle $\alpha = 70°$, car l'assombrissement croissant de demi-champs ne permettait plus de faire des mesures exactes au delà de cet angle.

Résultats des mesures. — Dans le tableau suivant, I, nous trouvons un des nombreux résultats de mesures avec AgCl, exécutées à la température de $\pm 17,0°$C. Dans la première rubrique se trouvent les temps des mesures *t* exprimés en minutes, en partant du moment où les liquides furent mélangés; dans la deuxième l'angle α. En marquant les temps *t* sur l'axe *x*, et sur l'axe *y* les *lgtg* α, nous



obtenons une ligne droite presque parfaite (Voir le dessin, ligne 1). Il s'ensuit l'équation de la ligne droite :

$$(\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0) = K(t - t_0) \qquad (4)$$

Si nous prenons comme origine $t_0 = 0$, la première mesure après le temps de 4 minutes depuis le moment du mélange des liquides, ainsi que pour α_0 un angle correspondant, nous aurons :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = K t \qquad (5)$$

ce qui peut être exprimé ainsi : *l'accroissement du degré d'opacité du colloïde est proportionnel au temps* (à partir d'un certain point initial). C'est une conclusion importante dans la cinétique de la coagulation des colloïdes de deuxième ordre. Le coefficient de

coagulation K, calculé d'après cette équation 5, se trouve dans la rubrique 3 du tableau I. La stabilité de K est évidente.

La ligne « I », comme on le voit sur le dessin, ne passe pas par l'origine des coordonnées; la période de 1 à 4 minutes n'est pas conforme à la règle 5; c'est la « période d'incubation » qui apparaît d'ailleurs dans toutes les mesures cinétiques; nous nous en occuperons encore par la suite.

J'ai obtenu des résultats tout à fait pareils avec le bromure d'argent (voir tableau II); la constance de K y est très bonne. Ici aussi survient la période d'incubation.

Tableau I. Avec AgCl : 10 cc. 0,010 norm. KCl dans 10 cc. 0,010 norm. $AgNO^3$.

t minutes	α°	K × 10⁻³
0..........	45,0	»
4..........	51,60	»
6..........	56,55	15,8
8..........	58,25	15,0
10..........	60,40	16,2
12..........	61,95	15,6
14..........	63,75	15,9
16..........	65,65	16,3
20..........	68,60	16,2
24..........	71,25	16,0

Tableau II. Avec AgBr : 10 cc. 0,060 norm. KBr dans 10 cc. 0,010 norm. $AgNO^3$.

t minutes	α°	K × 10⁻³
0..........	45,0	»
4..........	53,70	»
6..........	56,50	22,6
8..........	58,85	21,2
10..........	61,35	21,4
12..........	63,55	21,2
14..........	65,50	21,4
16..........	67,20	20,2
18..........	69,25	20,5

Théorie. — Les données expérimentales permettent de déduire d'importantes conséquences théoriques. L'intensité du rayon primaire I_0, passant par le milieu trouble, diminue d'après la loi ordinaire d'absorption :

$$I = I_0 e^{-hd} \tag{6}$$

où *d* est l'épaisseur de la couche trouble, et *h* le coefficient d'absorption. Pour les suspensions, dont les grains sont petits en comparaison de la longueur de l'onde lumineuse, lord Rayleigh posa une équation classique (1) :

$$h = \frac{32}{3} \frac{\pi^3 n \omega^2}{\lambda^4} \left(\frac{H_1 - H}{H}\right)^2 \tag{7}$$

où *n* exprime la quantité des grains dans une unité de volume; ω le volume du grain; λ la longueur de l'onde lumineuse; H_1 et H les coefficients de la réfraction de la lumière par la substance en

(1) *Phil. Mag.*, 1874, t. 41, p. 107, 274 et 447, ainsi que les années suivantes.

suspension et par le milieu. Dans nos conditions $I = I_B$ et $I_0 = I_A$; les valeurs : d, λ, H_1 et H, restent stables. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{I_B}{I_A} = e^{-k_1 n w^2} \qquad (8)$$

La quantité d'AgCl en suspension en même temps que *son volume total* restent invariables pendant l'expérience, car nous admettons que *le chlorure d'argent est précipité entièrement en forme de grains*, qui augmentent seulement par diffusion de l'AgCl des grains plus petits aux grains plus grands. Il s'en suit :

$$nw = \text{constante} = b \qquad (9)$$

Des équations 8 et 9, nous obtenons :

$$\frac{I_B}{I_A} = e^{-k_1 b^2 \frac{1}{n}} \qquad (10)$$

Et en combinaison avec 3 et 5 :

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{2K}{k_1 b^2 \lg e}\, t = kt \qquad (11)$$

nous arrivons à l'équation de la vitesse de la coagulation des colloïdes de deuxième ordre :

$$n = \frac{n_0}{1 + k n_0 t} \qquad (12)$$

dans laquelle n_0 et n signifient les concentrations des grains à l'origine et après le temps t, et $k = \frac{2K}{k_1 b^2 \lg e} =$ constante. Nous avons obtenu une équation *identique* avec celle (voir 1) qu'a posé le Prof. M. Smoluchowski, pour les colloïdes de premier ordre. C'est un résultat étonnant : *la coagulation de deux genres des colloïdes s'accomplit d'après la même équation.*

L'identité des équations 1 et 12 pourrait conduire à la conclusion que le mécanisme de coagulation des deux genres de colloïdes est le même. Ce serait une conclusion fausse. Nous connaissons des types de réactions complètement *différentes*, dont la vitesse s'exprime par des équations *absolument identiques*; par exemple, les réactions monomoléculaires dans un système homogène, comme la décomposition de H^2O^2 ou de AsH^3; ainsi que les réactions dans un système hétérogène, comme la dissolution de $PbCl^2$ dans l'eau, ou bien du Zn dans les acides, se font d'après la même équation logarithmique, quoique leur mécanisme soit tout à fait différent. Le coefficient de réaction dans les systèmes non homogènes dépend par exemple, de la surface de contact de deux phases, de la vitesse

de l'agitation et d'autres conditions semblables qui n'entrent pas dans le coefficient de réactions dans les systèmes homogènes. C'est ce qui a lieu dans notre cas; les deux coefficients a et k (Voir les équations 1 et 12) sont une signification différente; je m'occuperai de ce thème dans une publication prochaine.

Mesures en présence d'un colloïde stabilisant. — Cette question est définitivement résolue par les expériences suivantes sur la vitesse de coagulation en présence d'un colloïde stabilisant; la gomme arabique s'y prête admirablement. Zsigmondy (1) dit : « la présence de 0,1 0/0 de gomme arabique dépasse quelques centaines de fois la quantité qui est nécessaire pour préserver le colloïde de l'influence coagulatrice des électrolyses ». Je fis les expériences suivantes avec AgCl dans un milieu contenant 0,5 0/0 de gomme arabique, je versai 5 cc. de 0,080n de KCl + 5 cc. de 1 0/0 de gomme dans 5 cc. de 0,020n d'$AgNO^3$ + 5 cc. de 1 0/0 de gomme. Le liquide, après être versé dans le compartiment B de la cuve à absorption, fut observé comme il est décrit plus haut. Les résultats des mesures se trouvent dans le tableau III.

La ligne d'AgCl « 3 » sur le dessin 1 est une ligne droite, comme dans les expériences sans gomme arabique; la période d'incubation disparaît : la ligne passe par l'origine des coordonnées. L'équation fondamentale 5 prend alors la forme simplifiée :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha = K t \tag{14}$$

La constance de K dans le tableau III est évidente. La coagulation du colloïde de deuxième ordre ne dépend pas de la présence du colloïde stabilisant. Un colloïde de premier ordre ne coagulerait point dans ces conditions. Il y a donc entre les deux espèces de colloïdes une différence principale; leurs mécanismes de coagulation doivent être différents, comme il est exposé au commencement de cet article; leurs coefficients de coagulation a et k doivent donc aussi se poser sur des bases différentes.

Période d'incubation. — Les expériences précédentes démontrent que cette période n'a pas de valeur principale. On peut l'expliquer comme suit : pendant qu'on verse la solution de KCl, prise en excès, dans la solution de $AgNO^3$, comme dans les expériences I et II, des couches se forment, où il n'y a ni excès de KCl, ni excès d'$AgNO^3$; alors la vitesse de coagulation est très grande, environ 20 secondes (2); il se forme tout de suite de gros grains. Le cours de la coagulation dans cette période ne répond pas à l'équation 5 : le coefficient K a une autre valeur et ne concorde pas avec le parcours suivant. La présence de gomme arabique arrête la formation de gros grains : la période d'incubation disparaît. La même chose arrive, si on verse la solution d'$AgNO^3$ *dans* la solution de KCl; à cause de l'excès permanent de KCl, les gros grains ne pouvant plus se former et la période d'incubation disparaît. Nous le voyons dans le tableau IV. La ligne passe par le com-

(1) *Loc. cit.*, p. 619.
(2) *Bull., loc. cit.*, p. 1395.

mencement des coordonnées : la valeur de K, calculée d'après 14 est complètement constante.

Tableau III. Avec AgCl en présence de 0,5 0/0 de gomme arabique.

t minutes	α°	K × 10⁻³
0..........	45,0	»
4..........	51,30	24,1
6..........	55,10	26,1
8..........	58,40	26,4
10..........	62,20	27,8
12..........	65,10	27,8
14..........	67,30	27,0
16..........	70,05	27,4
18..........	71,85	26,9

Tableau IV. Avec AgCl : 10 cc. 0,010 norm. $AgNO^3$ dans 10 cc. 0,040 norm. KCl pendant l'agitation.

t minutes	α°	K × 10⁻³
0.........	45,0	»
4.........	51,20	23,7
6.........	53,25	21,1
8.........	55,55	20,5
10.........	58,15	20,7
12.........	61,10	21,5
14.........	63,60	21,7
16.........	65,65	21,5
18.........	66,95	20,6

L'influence de l'agitation. — L'agitation influence-t-elle, comme dans les systèmes non homogènes, la vitesse de coagulation? Pour résoudre cette question, je versai dans les deux compartiments de la cuve la même solution d'AgCl; dans le compartiment B je plaçai une épaisse baguette en verre, aplatie en trois endroits. Cette baguette tournait à la vitesse de 1000-1100 tours à la minute. Si, à cause de l'agitation, la coagulation s'accélait, la différence de clarté de deux demi-champs devrait paraître. Le résultat fut négatif, comme on voit sur le tableau V.

Tableau V. — Avec AgCl, préparé comme pour l'expérience 4.

t	α
0...............	45° 0′
4...............	45,30′
8...............	45,30
12...............	45,30
22...............	45,30

Malgré une agitation aussi forte, la vitesse de coagulation était la même dans les deux compartiments; le mouvement *Brownien* des grains est encore trop grand, pour que même une très forte agitation de tout le liquide puisse avoir une influence quelconque.

(Varsovie, Université, Institut de chimie minérale.)

N° 139. — Sur les variations du poids moléculaire du mercure avec la température; par A. JOUNIAUX.

(10.6.1924.)

On sait depuis longtemps qu'à l'état de vapeurs, la molécule de mercure est monoatomique. Déjà en 1826, Dumas (1), déterminant à la température d'ébullition du soufre, la densité de vapeurs de ce métal, trouve une valeur du poids moléculaire sensiblement égale au poids atomique. Depuis un siècle, de nombreux expérimentateurs : Mitscherlich (2), V. et C. Meyer (3), Troost (4), Scott (5), Biltz et V. Meyer (6), Baker (7), Wartenberg (8), en des expériences poursuivies depuis 440° jusqu'aux environs de 2000° sont arrivés à la même conclusion.

Lorsque le mercure gazeux se condense à sa température de liquéfaction, il semble bien que sa molécule liquide éprouve déjà une légère condensation : nous sommes arrivé à cette conclusion par l'application de la règle de Trouton et de la loi de Clapeyron-Clausius.

Si on désigne par : M, le poids moléculaire d'un corps ;

L, sa chaleur latente de vaporisation par unité de masse physique ;

T, sa température absolue d'ébullition normale ;

ces grandeurs sont reliées, d'après Trouton, par la relation :

$$\frac{ML}{T} = K$$

K est, non une constante, mais une fonction de T. D'après M. de Forcrand, cette fonction est de la forme :

$$K = 10,1 \log T - 1,5 - 0,009\,T + 0,0000026\,T^2$$

Pour : $T = 273 + 357 = 630$

on aurait : $K = 22,135$

D'après les déterminations expérimentales de Kurbatoff (9), la chaleur latente de vaporisation du mercure est de $67^{cal},8$. On en déduit :

$$M = \frac{KT}{L} = \frac{22,135 \times 630}{67,8} = 205,6$$

(1) *Ann. Chim. Phys.* (2), 1826, t. **33**, p. 353.
(2) *Ann. Phys. Chem.*, 1833, t. **29**, p. 196.
(3) *D. ch. G.*, 1879, t. **12**, p. 1426.
(4) *C. R.*, 1882, t. **95**, p. 135.
(5) *Ann. Phys. Chem.*, 1888, t. **12**, p. 411.
(6) *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 725.
(7) *Journ. chem. Soc.*, 1900, t. **77**, p. 646.
(8) *Zeit. anorg. Ch.*, 1908, t. **56**, p. 320.
(9) *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **30**, p. 817.

La loi de Clapeyron-Clausius se traduit par l'équation :

$$L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dT} \qquad (a)$$

dans laquelle : u, est le volume occupé par l'unité de masse de liquide;

u', est le volume occupé par l'unité de masse de vapeur;

E, équivalent mécanique de la chaleur, est égal à 426 kgr. m.

Appliquons cette formule au mercure bouillant pour lequel :

$$T = 630^{\circ} \qquad L = 67^{cal},8$$

Si f est la hauteur de mercure capable d'exercer sur un mètre carré une pression p, on a :

$$p = f \times 13,5956$$

ou :

$$dp = 13,5956 \times df$$

D'autre part :

$$u' = \frac{T}{273 \times 1,293 \times d'} \times \frac{760}{f}$$

d', étant la densité par rapport à l'air de la vapeur saturée à T°. A 630° absolus,

$$f = 760 \qquad \text{ou :} \qquad \frac{760}{f} = 1$$

A la température normale d'ébullition, u est négligeable devant u', et l'équation (a) devient :

$$L = \frac{T}{E} \times \frac{T}{273 \times 1,293 \times d'} \times 13,5956 \times \frac{df}{dT}$$

D'où on tire :

$$d' = \frac{630 \times 630}{426 \times 273 \times 1,293 \times 67,8} \times 13,5956 \times \frac{df}{dT}$$

On sait que d'après la loi d'Avogadro, si on désigne par M' le poids moléculaire chimique (c'est-à-dire la particule la plus petite) du mercure; par d, sa densité de vapeur normale théorique par rapport à l'air, on a :

$$d = \frac{\frac{M'}{32}}{1,10523 \times 0,99924}$$

Donc :

$$\frac{d'}{d} = \frac{630 \times 630 \times 13,5956 \times 32}{426 \times 273 \times 1,293 \times 67,8 \times M' \times 1,10523 \times 0,99924} \times \frac{df}{dT}$$

Les déterminations des tensions de vapeur du mercure effectuées par Smith et Menzies (10), peuvent s'exprimer, en fonction de la

(10) *Am. chem. Soc.* 1910, t. 32, p. 1434.

température, par la formule de Dupré :

$$\text{Log}\, p = \frac{m}{T} + n\, \text{Log}\, T + z$$

dans laquelle les constantes m, n et z auraient les valeurs suivantes :

$$m = -3276,628$$
$$n = -0,6519904$$
$$z = +9,9073436$$

La différentiation de l'équation de Dupré donne :

$$\frac{df}{dT} = (nT - m) \cdot \frac{p}{T^2}$$

Pour : $T = 630°$, on aurait donc :

$$\frac{df}{dT} = (-0,6519904 \times 630 + 3276,628 \times 2,30258)\frac{760}{630 \times 630} = 13,66$$

Portant cette valeur de $\frac{df}{dT}$ dans l'expression de $\frac{d'}{d}$, on trouve tout calcul fait :

$$M' \cdot \frac{d'}{d} = 209,4$$

Or :

$$\frac{d'}{d} = \frac{M}{M'}$$

nous en arrivons donc à cette conclusion que le poids moléculaire du mercure liquide, à sa température d'ébullition normale, est égal à 209,4, nombre légèrement supérieur à la valeur admise : 200,6, pour son poids atomique.

Les résultats obtenus par l'application des formules de Trouton et de Clapeyron démontrent qu'à la température d'ébullition du mercure, la molécule liquide subit une légère condensation. Par ailleurs, utilisant la formule :

$$\frac{(l + s)M}{T} = 30$$

dans laquelle : l est la chaleur latente de vaporisation ; et : s, la chaleur latente de fusion, par unité de masse physique, M. de Forcrand (11) était arrivé à cette même conclusion que le mercure n'est pas formé à son point d'ébullition, uniquement de molécules monoatomiques.

Il nous a été possible d'étudier les variations du poids moléculaire du mercure avec la température en utilisant les mesures effectués entre 20 et 354°, de la tension superficielle de ce métal, mesures publiées récemment par Hogness (12).

Si on désigne par : d, la densité d'un liquide de poids molécu-

(11) *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 368.
(12) *Am. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 1621.

laire M; γ, la tension superficielle de ce liquide, exprimée, dans le système C. G. S., eu dyncs-cm.; τ, la différence entre la température critique et la température de l'observation, ces grandeurs sont reliées par la formule de Eötvös-Ramsay et Shields :

$$\gamma\left(\frac{M}{d}\right)^{2/3} = K(\tau - k)$$

D'après cette relation, le volume moléculaire d'un liquide $\frac{M}{d}$ est, à une température donnée, une fonction de γ et de la température critique.

L'estimation de la température critique du mercure a fait l'objet de nombreuses recherches particulièrement actives depuis une vingtaine d'années. Successivement : Happel (13), Traube et Teichner (14), Konigsberger (15), Menzies (16), Rotinjanz et Suchodski (17), Julie Bender (18), Van Laar (19) se sont attachés à résoudre le problème; il faut reconnaître que les résultats de ces études sont des plus discordants, puisque la température critique trouvée oscille suivant les auteurs entre 900 et 1650° centigrades. Les difficultés expérimentales des mesures précises à des températures élevées et l'aléa des larges extrapolations sont les causes de ces divergences. Utilisant ses mesures de tensions superficielles, M. Cénac (20) déduit que la température critique du mercure est située vers 2550° centigrades.

Nous avons pu calculer avec sécurité cette température critique de la manière suivante. Nous avons démontré qu'à 357° centigrades, le mercure liquide paraît éprouver un commencement de condensation moléculaire et on peut admettre sans erreur sensible qu'à la température d'ébullition : M = 207,5, moyenne donnée par l'utilisation de la règle de Trouton d'une part et de la formule de Clapeyron d'autre part. D'après Hogness, la tension superficielle exprimée en dynes-cm, est, à la température de 354°, égale à 394. A cette même température, la densité du mercure est 12,76. La formule de Eötvös-Ramsay, donne :

$$394\left(\frac{207,5}{12,76}\right)^{2/3} = 2,12(t_c - 354 - 6)$$

D'où : $$t_c = 1552^\circ \text{ C}$$

La température critique du mercure est donc fixée à 1550° environ. Cette donnée acquise, il nous a été facile de calculer M pour toutes les températures où γ avait fait l'objet d'une détermination directe. Nous indiquons les résultats de ce calcul dans la 4e colonne

(13) *Ann. physik.*, (4), 1904, t. **13**, p. 340.
(14) *Ann. physik.*, (4), 1904, t. **13**, p. 620.
(15) *Chem. Zeit.*, 1912, t. **135**, p. 1321.
(16) *Am. chem. Soc.*, 1913, t. **35**, p. 1065.
(17) *Zeit. phys. Ch.*, 1914, t. **87**, p. 635.
(18) *Zeit. physik*, 1915, t. **16**, p. 246.
(19) *Zeit. anorg. Ch.*, 1918, t. **104**, p. 86 et **126**.
(20) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, t. **29**, p. 298.

du tableau suivant dans lequel : t, est la température de détermination de la tension superficielle γ, et d, est la densité du mercure à la température t correspondante :

t	γ	d	M calculé
354	394	12,76	»
303	408	12,87	211,2
300	405	12,87	214,3
251	421	12,99	216,3
200	436	13,12	219,6
195	434	13,13	222,6
155	441	13,22	228,6
112	454	13,33	231,0
110	447	13,33	236,9
22	461	13,54	261,2
20	465	13,54	258,4

Le poids moléculaire du mercure ne varie donc que de 200 à 260 environ entre 20° centigrades et la température d'ébullition de ce métal.

Au point de fusion du mercure, soit — 38°,8 centigrades, il nous a été possible de calculer le poids moléculaire de ce métal de la manière suivante : L'équation de Clapeyron-Clausius peut se mettre sous la forme :

$$L = \frac{pu'(nT - m)}{ET}$$

Pour : $T = 273 - 38,8 = 234,2$

on calcule : $nT - m = 7392,018$

Donc : $L = \frac{10332,656 \times 22,41 \times 7392,018}{426 \times 234,2} = 17.156,17$

D'après la formule de M. de Forcrand,

pour : $T = 234,2$ on a : $K = 20,467$

Donc : $ML = KT = 20,467 \times 234,2 = 4793,512$

et : $M = \frac{4793,512}{17,156} = 279,3$

Quels que soient les aléas d'une extrapolation de la courbe des tensions de vapeur, prolongée jusqu'à — 39° centigrades, il n'en est pas moins intéressant de noter que la valeur de M ainsi obtenue est en parfaite harmonie avec les résultats précédents.

Nous avons comparé ces résultats avec ceux donnés par la cryoscopie du mercure dans les métaux.

Van't Hoff a démontré que la constante cryoscopique K d'un corps, sa température absolue de fusion T et sa chaleur latente de fusion L, sont liées par la relation :

$$K = \frac{0,02\ T^2}{L}$$

D'autre part, si on désigne par C la différence entre la température de congélation du dissolvant pur et la température de congélation de ce dissolvant quand on y a dissous P gr. pour 100 gr. d'un autre corps, on sait qu'il existe entre la constante cryoscopique K du solvant, le poids moléculaire M du corps dissous et le coefficient d'abaissement à l'origiue : $\left(\frac{C}{P}\right)_0$, la relation :

$$K = M\left(\frac{C}{P}\right)_0$$

De ces deux équations, on tire :

$$M = \frac{0,02\,T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0}$$

Si dans un métal donné, fondant à une température T et dont la chaleur latente de fusion L est déterminée, on dissout des poids p, p', p'' ..., de mercure, on observe des abaissements c, c', c'', ... du point de solidification. Traçant la courbe des $\frac{c}{p}$ en fonction de p, on pourra par un graphique, déduire la valeur de $\frac{c}{p}$ à l'origine, c'est-à-dire pour une concentration nulle en mercure dissous. Les valeurs de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$, L et T ainsi connues, on a tous les éléments nécessaires pour calculer la valeur de M à la température de fusion du dissolvant.

Il va sans dire que les lois cryoscopiques ne sont valables que si les premiers cristaux qui se précipitent par congélation sont constitués par du dissolvant pur. Cette condition est réalisée par les mélanges *mercure-tellure* dont G. Pellini (21) a déterminé les points de solidification commençante et finissante. Retenant des données publiées, celles qui sont relatives aux faibles concentrations mercurielles, nous avons pu calculer avec elles la valeur de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ que nous avons trouvée égale à 2,74. D'après les déterminations expérimentales de Richards, la chaleur latente de fusion du tellure est de 19 calories. On en déduit qu'à 451°, température centigrade de fusion du tellure, le poids moléculaire du mercure :

$$M = \frac{0,02 \times 724 \times 724}{19 \times 2,74} = 201,3$$

Les amalgames de *zinc* dont la fusibilité a été déterminée par Puschin (22) paraissent également rentrer dans cette catégorie. En fait, l'auteur n'a donné que les points de solidification commençante. Mais, seuls des amalgames de plomb, d'étain, de bismuth et

(21) *Gaz. chim. ital.*, 1910, t. 40, p. 46.
(22) *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 36, p. 201.

de cadmium, étudiés en même temps, les amalgames de zinc présentent un eutectique. D'autre part, la courbe des variations, en fonction de la concentration de l'amalgame en mercure, des forces électromotrices de la chaîne : $Zn \mid SO^4Zn.7H^2O \mid HgZn$ est parfaitement régulière, ne décèle pas la formation d'une solution solide et nous pouvons utiliser en toute sécurité la loi de Raoult.

Le tracé de la courbe des $\frac{C}{P}$ en fonction de P, montre que $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 1,70$ environ. La chaleur latente de fusion du zinc est de $28^{cal},1$ suivant Person. Le zinc fondant à 419° centigrades, on a :

$$M = \frac{0,02 \times 692 \times 692}{28,1 \times 1,70} = 200,4$$

Kurnakow et Puschin (23) ont déterminé soigneusement le lieu des points de solidification commençante des amalgames de *thallium*, mais leur attention ne paraît guère avoir été attirée sur les températures de solidification finissante en sorte qu'il n'est pas possible, à la lecture de leur mémoire, de savoir s'il se précipite du thallium pur ou des cristaux mixtes, lors de la congélation des mélanges riches en thallium. Si, avec les résultats des expériences de Roos (24), on trace correctement le lieu des durées de cristallisation eutectique, on observe très nettement que la courbe obtenue coupe l'horizontale passant par le point de fusion de l'eutectique, au point origine : il n'y a donc pas précipitation de cristaux mixtes et la loi de Raoult est applicable. Il est assez curieux de faire observer que Roos, voulant mettre ses résultats en harmonie avec une remarque d'ailleurs inexacte de Tammann, a donné à ses expériences une interprétation contraire aux faits qu'elles expriment.

Le tracé de la courbe des $\frac{C}{P}$ en fonction de P, montre que : $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 4,3$. La chaleur latente de fusion du thallium est de $7^{cal},2$, d'après Robertson. Le thallium fondant à 302° centigrades, le calcul montre que : $M = 213,4$.

L'étude que Heycock et Neville (25) ont consacrée à la cryoscopie du mercure dans le *sodium*, montre que le rapport : $\frac{C}{P}$ est indépendant de P ; cette constance de $\frac{C}{P}$ se maintient égale à 0,50 jusqu'à la concentration de 152 0/0 de sodium, ainsi qu'il résulte des travaux de Kurnakow (26) et de Vanstone (27) sur la fusibilité des amalgames de sodium. Les résultats expérimentaux de Tammann (28) montrent que, si pour des concentrations variant de 4,95

(23) *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. 30, p. 104.
(24) *Zeit. anorg. Ch.*, 1916, t. 94, p. 358.
(25) *Chem. Soc.*, 1889, t. 55, p. 672.
(26) *Zeit. anorg. Ch.*, 1900, t. 23, p. 443.
(27) *Trans. Farad. Soc.*, t. 7, p. 46.

à 11,62 0/0, le rapport $\frac{C}{P}$ est constant et égal à 0,485, pour toutes les conceutrations inférieures à 5 0/0, ce rapport $\frac{C}{P}$ diminue légèrement avec P : le graphique montre que : $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 0,425$ toutes corrections faites.

D'après Rengade (29), le sodium fond à 97°,9, soit à 371° absolus ; la chaleur latente de fusion de ce métal est de $27^{cal},23$. On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 371 \times 371}{27,23 \times 0,425} = 237,8$$

Dans les conclusions de son mémoire : « Zür Konstitution der Legierungen » qui a eu une certaine répercussion étant donnée la notoriété de l'auteur, Tammann annonce que la molécule de mercure, entre autres, en dissolution dans le sodium, est formée de 4 atomes, mais il estime la chaleur latente de fusion à $7^{cal},6$, alors que deux ans auparavant Joannis (30) avait déterminé expérimentalement cette chaleur latente de fusion qu'il avait trouvée égale à $31^{cal},7$, c'est-à-dire un nombre 4 fois plus élevé, et les conclusions ainsi formulées tombent d'elles-mêmes.

Nous avons fait remarquer que la formule de Raoult :

$$K = M \left(\frac{C}{P}\right)_0$$

n'est utilisable que si la dissolution considérée laisse déposer lors de sa congélation, des cristaux du dissolvant pur. Rothmund (31) a établi que si les deux composants ne sont miscibles à l'état solide qu'entre des limites déterminées :

$$\frac{C}{P} = \frac{t_0 - t_1}{p_1 - p_2}$$

t_0, étant le point de congélation du dissolvant pur ; t_1, la température à laquelle un mélange fondu à p_1 gr. du corps dissous dans 100 gr. de dissolvant laisse déposer des cristaux solides à p_2 gr. du corps dissous dans 100 gr. de dissolvant. On a donc dans ce cas :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = \left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$$

et la formule de Raoult-Van't Hoff s'écrit :

$$M = \frac{0,02\ T^2}{L \left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0}$$

Les amalgames de *plomb* paraissent présenter une lacune de

(28) *Zeit. phys. Ch.*, 1889, t. **3**, p. 447.
(29) *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. **15**, p. 130.
(30) *Ann. Chim. Phys.* (6), 1887, t. **12**, p. 381.
(31) *Zeit. phys. Ch.*, 1897, t. **24**, p. 705.

miscibilité à l'état solide. Dans l'étude qu'il leur a consacrée, Puschin n'indique que les points de solidification commençante. Mais à plusieurs reprises, et au moins pour les amalgames pauvres en mercure, l'auteur note dans son mémoire que par refroidissement, ces amalgames liquides présentent un point de solidification commençante, puis deviennent « boueux » et ce n'est qu'à une température plus basse que se produit la solidification complète. Une indication beaucoup plus précise est donnée par l'étude des variations en fonction de la concentration de l'amalgame en mercure, des forces électromotrices de la chaîne : Pb | NO^3Pb | HgPb. La courbe de ces variations présente un point anguleux très net pour 33gr,33 0/0 de mercure. ce qui correspond à 48gr,332 de mercure en dissolution dans 100 gr. de plomb. Si, admettant cette composition limite des cristaux mixtes, on calcule les valeurs de $\frac{C}{p_1 - p_2}$, on trouve graphiquement que : $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0 = 8,75$.

On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 600,4 \times 600,4}{5,37 \times 8,75} = 153,4$$

Nous avons vu dans une note précédente que, à sa température de fusion, le poids moléculaire du plomb était égal à 280 environ et nous avons déjà fait remarquer que dans les déterminations cryoscopiques faites, par exemple, avec l'iode utilisé comme solvant. la molécule d'iode étant formé de deux atomes aux températures inférieures à 600°, l'abaissement observé du point de congélation est la moitié de l'abaissement normal et la loi de Raoult ne donne que la moitié du poids moléculaire réel de la substance dissoute dans l'iode. D'une manière générale, si on désigne par p_a le poids atomique du dissolvant et par p_m le poids moléculaire de ce dissolvant, la valeur obtenue pour M doit être multipliée par le rapport : $\frac{p_m}{p_a}$, si on veut éliminer la cause d'erreur provenant de la condensation du dissolvant et obtenir une valeur correcte de M. Le poids moléculaire réel du mercure, cryoscopé dans le plomb, est donc :

$$M = \frac{153,4 \times 280}{207,2} = 207,2$$

La fusibilité des amalgames de *potassium* a été étudiée par Kurnakow qui, ayant surtout pour but la détermination des combinaisons définies possibles du mercure et du potassium, a porté toute son attention sur la région centrale du diagramme de fusibilité, en négligeant les zones où l'amalgame est très riche en l'un de ses constituants. Cette lacune a été comblée par Jänecke (32) qui ne publie pas dans son mémoire ses résultats numériques, mais on y trouve l'indication que le lieu des points de solidification commençante est un segment de droite qui, partant du point de fusion du

(32) *Zeit. phys. Ch.*, 1907, t. 58, p. 245.

potassium (63°), aboutit à l'eutectique fondant à 47° et de composition : $K^{82}Hg^{18}$. D'autre part, il se séparerait suivant cette droite une solution solide de mercure dans le potassium, dont la concentration limite serait, d'après le graphique, d'environ 5 atomes 0/0 de mercure. Avec ces données, nous avons calculé $\left(\frac{C}{p_1 - p_2}\right)_0$ que nous avons trouvé égal à 0,62 environ.

D'après Rengade, le potassium pur fond à 63°,5 et la chaleur latente de fusion de ce métal est de 14^{cal},63. On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 336,5 \times 336,5}{14,63 \times 0,62} = 249,6$$

L'étude complète que H. C. Bijl (33) a consacrée aux amalgames de *cadmium* a montré que leur congélation peut donner deux espèces de cristaux mixtes : les uns α, sont isomorphes du mercure pur et les autres β, sont isomorphes du cadmium pur; ces cristaux α et β peuvent d'ailleurs se transformer les uns en les autres ; ces résultats ont été confirmés récemment par Schulze (34) au moins pour les amalgames riches en cadmium. Lors de la cristallisation de ces amalgames à faible teneur en mercure, les cristaux qui prennent naissance au début de la congélation, ont une composition identique à celle du liquide dans lequel ils se sont formés, ils ne sont donc pas constitués par du dissolvant pur et les lois cryoscopiques cessent de s'appliquer parce que, suivant l'expression même de Raoult « la condition essentielle de leur validité n'est pas remplie ».

Heycock et Neville puis Puschin ont bien déterminé minutieusement le lieu des points de solidification commençante des amalgames d'*étain* et de *bismuth*, mais nous n'avons trouvé dans la littérature chimique que des déterminations incomplètes des points de solidification finissante. Il faut observer une très grande similitude d'allure entre les courbes du liquidus des amalgames de cadmium, d'étain et de bismuth : dans les trois cas, les températures de solidification commençante croissent constamment depuis le point de fusion du mercure jusqu'au point de fusion du métal dissous, lorsque croît la teneur de ce métal dans le dissolvant ; dans les trois cas, le lieu des points de solidification commençante est formé de deux branches de courbe se coupant à une température de transition qui est de 188° pour les amalgames de cadmium, 130° environ pour les amalgames d'étain et 100° environ pour les amalgames de bismuth. Il paraît donc y avoir une analogie complète entre ces amalgames. Les lois cryoscopiques ne s'appliquent pas plus aux amalgames d'étain et de bismuth qu'elles ne sont utilisables aux amalgames de cadmium ; les calculs d'Heycock et Neville et ceux de Puschin n'ont, dans ces cas particuliers, aucune signification.

Par ailleurs, van Héteren (35), en une étude très soignée, a montré que pour les amalgames d'étain, le lieu des points de solidification finissante était une horizontale qui, partant du point de fusion du

(33) *Zeit. phys. Ch.*, 1902, t. **41**, p. 641.
(34) *Zeit. phys. Ch.*, 1923, t. **105**, p. 177.

mercure, aboutit à l'abscisse correspondante à 50 atomes 0/0 de mercure : c'est à peu près l'abscisse du point de transformation. Il apparaît que les lignes du solidus et du liquidus se confondent sensiblement pour les amalgames riches en étain ; $p_1 - p_2$ est très petit, sinon nul : la loi de Raoult n'a plus de sens.

Cependant, il nous faut signaler une coïncidence numérique curieuse. Les résultats assez cohérents obtenus par Heycock et Neville (36) d'une part et par Puschin de l'autre, sur la fusibilité commençante des amalgames d'étain, peuvent se traduire par une courbe obtenue en portant $\frac{C}{P}$ en ordonnées et P en abscisses : le tracé montre que l'ordonnée moyenne de cette courbe à l'origine est égale à 1,65. On sait que l'étain fond à 232° centigrades et que sa chaleur latente de fusion est de $14^{cal},252$. A ne considérer que ces résultats, on aurait donc :

$$M = \frac{0,02 \times 505 \times 505}{14,252 \times 1,65} = 216,8$$

De même, lorsqu'on trace les courbes des $\frac{C}{P}$ en fonction de P, d'après les résultats obtenus par Heycock et Neville (37) et par Puschin dans leurs études des amalgames de bismuth, on observe que ces courbes convergent en un même point origine d'ordonnée 2,20 environ. La chaleur latente de fusion du bismuth, fondant à 271° centigrades, est de $12^{cal},5$, moyenne des déterminations de Person et de Mazotto. On aurait donc :

$$M = \frac{0,02 \times 544 \times 544}{12,5 \times 2,2} = 215,2$$

Ces valeurs de M viennent se placer très exactement aux températures centigrades respectives de 232° et de 271°, sur notre courbe et il semblerait à première vue que l'application de la loi de Raoult donne des résultats exacts dans des conditions où elle est inutilisable ! En réalité, les molécules d'étain et de bismuth sont condensées aux températures de fusion de ces métaux : nous avons démontré que, à la température de fusion du bismuth, le poids moléculaire de ce métal était de 245 environ ; dès lors, le poids moléculaire réel du mercure serait :

$$\frac{215,2 \times 245}{208} = 253,4$$

à la température de 271°.

Nous démontrerons que, à 232° centigrades, le poids moléculaire de l'étain est 300, et à la température de fusion de ce métal, le poids moléculaire du mercure serait par conséquent :

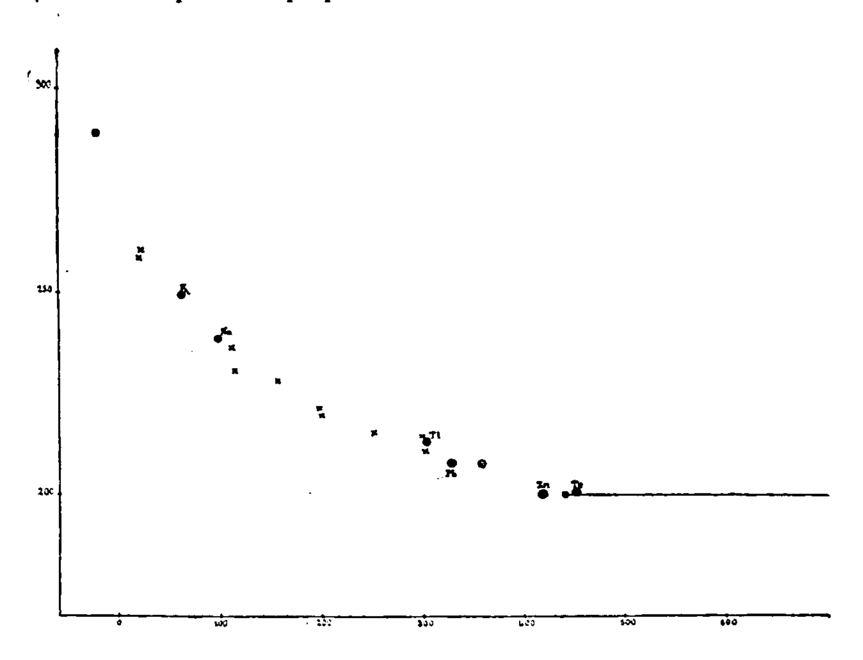
$$\frac{216,8 \times 300}{118,7} = 547,9$$

(35) *Zeit. anorg. Ch.*, 1904, t. **42**, p. 129.
(36) *Chem. Soc.*, 1890, t, **57**, p. 383.
(37) *Chem. Soc.*, 1892, t. **61**, p. 897.

Ces nombres sont très nettement aberrants comme il fallait s'y attendre. Nous avons insisté quelque peu sur ces particularités pour montrer combien est délicate l'application des lois de Raoult à la cryoscopie dans les métaux.

Les points de fusion peu élevés du *cæsium* (28°,45) et du *rubidium* (39°) nous laissaient espérer que l'étude thermique de leurs amalgames nous aurait permis de compléter utilement ce travail. Mais Kurnakow et Zukowski (38) préoccupés de rechercher les combinaisons définies de ces métaux alcalins avec le mercure, n'ont étudié que très imparfaitement la fusibilité des amalgames à faible teneur en mercure et il nous a été impossible avec leurs résultats expérimentaux de calculer $\frac{C}{P}$ à l'origine.

La détermination de $\frac{C}{P}$ à l'origine est rendue plus incertaine encore avec l'étude que Zukowski (39) a faite des amalgames de *lithium*. L'habitude qu'ont la plupart des auteurs allemands de donner la



composition de leurs mélanges en atomes 0/0 est susceptible d'aggraver les erreurs systématiques dans le cas où les métaux en présence sont de poids atomiques très différents : en particulier, avec les mélanges de mercure (poids atomique : 200,6) et de lithium (poids atomique : 7,0) dont la composition est exprimée en atomes 0/0,

(38) *Zeit. anorg. Ch.*, 1907, t. 52, p. 416.
(39) *Zeit. anorg. Ch.*, 1911, t. 71, p. 403.

le calcul de $\frac{C}{P}$ présente de telles causes d'erreur qu'il valait peut-être mieux y renoncer.

L'utilisation des méthodes cryoscopique et de la tension superficielle, de la loi de Clapeyron et de la règle de Trouton nous a donné des résultats remarquablement concordants. Ces méthodes et ces lois concourent à montrer que le poids moléculaire du mercure oscille entre 280 et 200 lorsque la variation thermique est de — 40° centigrades à la température de l'ébullition, température au-delà de laquelle la molécule reste monoatomique, au moins jusqu'aux environs de 1500°.

La concordance entre les résultats obtenus par les différentes méthodes utilisées est mise en évidence par le graphique ci-dessus, obtenu en portant les températures en abscisses et les poids moléculaires en ordonnées. Les nombres fournis par la méthode des tensions superficielles sont indiqués par des croix de Saint-André; ceux donnés par l'utilisation de la loi de Clapeyron et de la règle de Trouton, par un point entouré d'une circonférence, enfin les résultats de la méthode cryoscopique ont été représentés par un cercle hachuré accompagné de l'indication du dissolvant.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 140. — Sur l'acétate acide d'uranyle; par A. COLANI.

(26.7.1924.)

On admet généralement que l'acétate d'uranyle ne se combine pas avec l'acide acétique et, à ma connaissance, il n'a été décrit jusqu'ici aucun acétate acide d'uranyle. M. Courtois (1) fait même observer que l'acétate d'uranyle qui cristallise dans une solution très concentrée en acide acétique est l'hydrate à $2H^2O$ et non un sel acide. En étudiant la courbe d'équilibre du système eau, acide acétique, acétate d'uranyle, j'ai pu mettre en évidence la formation d'un acétate acide, comme je le montrerai ultérieurement.

On prépare très facilement ce sel de la manière suivante : à 500 cc. d'acide acétique cristallisable bouillant on ajoute par petites portions, tant que la matière se dissout, de l'oxyde uranique UO^3, H^2O finement pulvérisé, il faut en mettre environ 12 gr. Les premières portions se dissolvent facilement, puis il arrive un moment où la liqueur devient laiteuse, on cesse alors d'ajouter de l'oxyde, on maintient l'ébullition pendant quelques minutes, on laisse refroidir et on décante la liqueur surnageante à peu près claire. Il se dépose une poudre légère qui, au bout de quelques jours, se transforme en cristaux jaunes ressemblant beaucoup macroscopiquement à l'acétate d'uranyle. On les essore, on les exprime à la presse entre des doubles de papiers à filtrer, finalement on les sèche rapidement à l'air et on les conserve en flacon bien bouché, car ils se décom-

(1) COURTOIS, *Thèse Université Pharmacie*, Paris, 1914, p. 33.

posent à l'air libre en perdant de l'acide acétique. Ils répondent à la formule $UO^2(C^2H^3O^2)^2, 2(C^2H^4O^2), 2H^2O$ (analyses I et II).

Le rendement en acétate acide est toujours faible, on peut l'améliorer en additionnant l'acide cristallisable de 10 à 20 0/0 d'eau, ce qui permet de dissoudre une plus grande quantité de UO^3, H^2O. On peut remplacer l'oxyde UO^3, H^2O par l'acétate d'uranyle. On peut aussi très simplement se borner à faire digérer longuement à froid de l'acétate d'uranyle pulvérisé avec de l'acide acétique, soit cristallisable (analyse III), soit étendu d'un peu d'eau (analyse IV, sel obtenu au sein d'une liqueur contenant en poids 79,1 0/0 de $C^2H^4O^2$).

	Trouvé				
	I	II	III	IV	Calculé
UO^2	50,2	50,1	49,6	50,0	49,6
$4C^2H^3O^2$	43,9	»	44,0	43,1	43,3
2H	»	»	»	»	0,3
$2H^2O$	»	»	»	»	6,6
					99,8

On a dosé acide acétique par distillation en présence d'acide phosphorique, entraînement à la vapeur d'eau des dernières traces d'acide volatil et titrage volumétrique de la liqueur distillée.

On peut mettre en évidence la formation de cet acétate acide en faisant absorber à la température ordinaire des vapeurs d'acide acétique cristallisable par de l'acétate d'uranyle à $2H^2O$ finement pulvérisé et étendu en couche mince sous une cloche au-dessus d'un cristallisoir contenant de l'acide acétique cristallisable. L'absorption, lente au début, marche ensuite très rapidement, puis devient extrêmement lente et ne serait probablement complète qu'au bout de nombreux mois, comme le montre le tableau suivant (t = 10 à 25) :

Jours	2	8	16	32	47	67	80	130	265
Absorption	0,24	3,45	13,99	18,39	19,90	21,94	22,66	26,37	27,15

tous ces nombres étant rapportés à 100 gr. d'acétate d'uranyle à $2H^2O$. Absorption calculée pour passer de $UO^2(C^2H^3O^2)^2, 2H^2O$ à $UO^2(C^2H^3O^2)^2, 2(C^2H^4O^2), 2H^2O$: 28,26 0/0 du premier sel.

La propriété principale de l'acétate acide d'uranyle est de se dissocier assez rapidement à l'air en acide acétique, qui se volatilise, et en acétate d'uranyle à $2H^2O$. En 72 heures, la perte d'acide acétique est totale à 20°. Il est aussi décomposé totalement par l'eau et par les solutions étendues d'acide acétique.

La différence entre mes résultats et ceux de M. Courtois s'explique très facilement : il ajoutait un grand excès d'acide acétique à une solution aqueuse saturée d'acétate d'uranyle et il voyait ainsi se déposer lentement de très beaux cristaux d'acétate à $2H^2O$, ce sel étant notablement moins soluble dans l'acide acétique que dans l'eau. Il en concluait la non-existence d'acétate acide. Il est évident

que si, dans cette opération, on ne met pas assez d'acide, on aura une solution finale trop pauvre en acide acétique pour que l'acétate acide puisse se former et on n'obtiendra que de l'acétate neutre, comme cela est arrivé à M. Courtois.

N° 141. — Contribution à l'étude de l'essence concrète d'iris; par MM. P. LANGLAIS et J. GOBY.

(19.7.1924.)

Les premières études sur la composition de l'essence concrète d'iris remontent à plus d'un siècle : Vogel (1) en 1815, avait entrevu l'existence d'un produit solide, inodore, qu'il appela : « camphre d'iris ». Ce corps fut isolé plus tard par Dumas (2), puis Flueckiger (3) y décela l'acide myristique

En 1893, les superbes travaux de Tiemann (4) et de ses collaborateurs, conduisirent à la découverte d'une nouvelle cétone, l'irone, principe odorant de la racine d'iris.

En dehors de ces deux éléments constitutifs, on a trouvé que cette essence renfermait de petites quantités de myristate de méthyle et d'acide oléique libre et éthérifié.

Enfin, une nouvelle étude effectuée aux Laboratoires de la Maison Schimmel et Cie (5) permit de caractériser le furfurol, l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde nonylique et décylique, la naphtaline, ainsi que des traces d'une base, d'un phénol et d'un alcool non identifiés.

Au cours de la préparation d'une certaine quantité d'essence absolue d'iris de Florence, effectuée sur plusieurs kilogs d'essence concrète, nous avons eu entre les mains une portion entièrement soluble dans le carbonate de soude, constituée par des acides organiques à point d'ébullition moins élevé que celui de l'acide myristique, et d'ailleurs liquides à la température du laboratoire (28°). L'essence concrète qui nous a servi de point de départ provenant de notre propre distillation était, par conséquent, d'une authenticité absolue. Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de rechercher quelle était la nature de ces acides, dont la présence, à notre connaissance, n'a pas été signalée jusqu'ici dans l'essence d'iris.

Partie expérimentale.

Une première distillation fractionnée de 5 en 5 degrés, sous un vide de 40 mm., nous a tout d'abord indiqué qu'il s'agissait d'un mélange assez complexe puisque les premières fractions passaient à 150° et les dernières à 215° sans paliers bien marqués entre ces deux températures extrêmes.

Nous avons, alors, effectué une série de quatre distillations frac-

(1) Vogel, *Journ. de Pharm.* (II), 1815, t. 1, p. 483.
(2) Dumas, *Journ. de Pharm.* (II), 1835, t. 21, p. 191.
(3) Flueckiger, *Arch. der. Pharm.*, 1876, t. 208, p. 481.
(4) Tiemann, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 2675.
(5) Schimmel et Cie, *Bull. Sem.*, Avril 1907.

tionnées, dont la dernière nous a fourni, sous un vide de 10 mm. des portions passant sensiblement à point fixe, à savoir :

1° De 150 à 151°, peu importante, liquide;
2° De 162 à 163°, peu importante, liquide;
3° De 174 à 175°, très importante, solide;
4° De 185 à 186°, peu importante, liquide;
5° De 198 à 200°, très importante, solide;
6° De 210 à 212°, peu importante, solide.

Etude de chaque fraction.

1re FRACTION 150-151. Cette fraction d'odeur grasse, rappelant celle de la sueur, redistillée sous un vide de 4 mm., bouillait à 110-111° et à 237-238° à la pression atmosphérique (758 mm.) point d'ébullition correspondant à celui d'un acide octylique saturé. Pour vérifier, nous avons pris l'indice d'acide : 1gr,2141 de cet acide en solution alcoolique a exigé, pour sa neutralisation, en présence de phénol-phtaléine, 16cc,7 de potasse demi-normale, soit un poids moléculaire (pour un acide monobasique) de 145,5. Le poids moléculaire calculé, de l'acide saturé en C^8 est de 144.

Enfin, nous en avons fait l'anilide, par chauffage, pendant deux heures au bain de sable, avec un léger excès d'aniline pure fraîchement distillée. Après purification et cristallisations répétées dans de l'alcool faible, le point de fusion trouvé fut de 51°. Les travaux récents d'Asauo (1) indiquent 51°,5 comme point de fusion de l'anilide octylique.

Dosage du sel d'argent. — Poids de substance : 0gr,755. Poids d'Ag : 0gr,3601, calculé pour $C^8H^{15}O^2Ag = 251$; trouvé : 251,7. Ces résultats confirment la présence de l'acide caprylique.

2e FRACTION 162-163. Redistillée elle bout de 253 à 255 à la pression atmosphérique et à 124-125° pour un vide de 4 mm.

Poids moléculaire calculé à partir de l'indice de neutralisation : Poids de substance : 0gr,890 saturant 11cc,2 de KOH $n/2 = 159$ (calculé pour $C^9H^{18}O^2 = 158$).

Ethérifié au moyen de l'alcool éthylique et de l'acide sulfurique, l'éther a une odeur très prononcée de rhum.

L'anilide fond nettement à 57° caractérisant ainsi un acide nonylique, l'acide pélargonique.

On avait cru, tout d'abord, que l'acide pélargonique existait dans l'essence de géranium (2) (pélargonium odoratissimum et roséum), d'où son nom. Mais MM. Schimmel et Cie (3) n'ont identifié dans cette essence qu'un acide non saturé : l'acide tiglique.

3e FRACTION 174-175. Elle constitue une partie importante du fractionnement. Le point d'ébullition est de 138-139° sous 4 mm. et de 268-270° à la pression ordinaire. Après une première cristallisation

(1) ASANO, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 32, p. 1710.
(2) PLESS, *Liebigs Annalen.* 1846, t. 59, p. 54.
(3) SCHIMMEL, *Bulletin* semestriel, Avril 1894.

dans l'alcool faible et refroidi, nous avons fait le sel de baryum de cet acide, qui se dépose à l'état cristallin de sa solution aqueuse bouillante. Transformé en sel de soude par CO^3Na^2 et remis en liberté par SO^4H^2 dilué, l'acide fond à 31°. Son poids moléculaire trouvé est de 172,3 (calculé pour $C^{10}H^{20}O^2 = 172$).

L'anilide recristallisé à trois reprises dans l'alcool à 70° fond à 65°,5. L'éther éthylique sous 4 mm. bout à 104°. Sa densité à 28° est de 0,859.

Indice d'ether. — Subst. : 1,505 KOH *n*/2 15 cc., soit 279, calculé pour $C^9H^{19}COOC^2H^5 = 280$.

Ces résultats caractérisent nettement l'acide décylique (caprique).

On pouvait, d'ailleurs, s'attendre à trouver ici ces deux acides en C^8 et C^{10} puisque les recherches de la maison Schimmel et Cie avaient démontré l'existence dans l'essence d'iris de leurs deux aldéhydes nonylique et décylique.

4e FRACTION 185-186. Nous avons vu que la fraction précédente est solide à la température ambiante (28°). La fraction supérieure 185-186° est complètement liquide, ce qui fait présumer l'existence d'un acide à nombre de carbone impair, car d'après la règle des points de fusion, on admet dans les séries homologues (principalement des acides aliphatiques) que les termes supérieurs à nombre impair d'atomes de carbone ont un point de fusion moins élevé que celui du terme contenant un atome de carbone de moins, de sorte que, tandis que le point d'ébullition s'élève progressivement, le point de fusion des termes successifs croît et décroît alternativement.

Nous avons nettement caractérisé l'acide undécylique dont les constantes trouvées sont les suivantes :

Point d'ébullition sous 4 mm. : 145-146°; et 280° à la pression atmosphérique.

Comme le point de fusion observé (27°) était légèrement inférieur à celui fourni par la littérature, nous avons vérifié que l'acide ne possédait pas de double liaison éthylénique. Par dissolution dans le CO^3Na^2 l'acide ne décolore pas le MnO^4K. Le Br en solution dans CS^2 n'est pas décoloré et ne fournit pas de bromure. L'indice d'iode est nul.

Poids moléculaire. — Subst. : 1,358 KOH *n*/2 14cc,8, soit 184 (calculé pour $C^{11}H^{22}O^2 = 186$). L'anilide fond à 71° (Asano a trouvé 68 et Robertson (1) 71. Dos. du sel d'argent : trouvé 291, calculé 293.

5e FRACTION 198-200. Elle est cristallisée et aussi importante que celle de l'acide caprique. Redistillée sous 4 mm., elle passe à 153-154°. Purifié par cristallisation dans l'alcool à 70°, l'acide fond nettement à 43°,5. Le poids mol. est de : subst. : 1gr,0964 que neutralisent 11 cc. de KOH *n*/2, soit 199,3 (calculé pour $C^{12}H^{24}O^2 = 200$)

L'anilide cristallise très facilement dans l'alcool à 70° et fond à 75°,5 (Asano 75°) caractérisant ainsi l'acide dodécylique normal; c'est-à-dire l'acide laurique.

6e FRACTION 210-212°. Elle passe immédiatement avant l'acide

(1) ROBERTSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, t. 28, p. 132.

myristique en C^{14} et est constituée par l'acide tridécylique fondant à 39° (signalé comme fondant à 40°,5). Cette différence s'explique, sans doute, par le peu de matière à notre disposition qui a rendu impossible une purification plus complète. Le poids moléculaire trouvé est de 215 (calculé pour $C^{13}H^{26}O^2 = 214$).

L'anilide, après trois cristallisations dans l'alcool à 70° fond nettement à 81°,5 (Robertson a trouvé 80°).

7° Enfin, les eaux-mères de cristallisation des fractions en C^9 fortement diluées et refroidies ont abandonné un léger précipité qui, recristallisé dans l'eau, fondait à 121°. Mélangé avec de l'acide benzoïque, le point de fusion ne subissant aucune dépression, nous pensons que c'est de l'acide benzoïque.

Conclusion.

Nous avons découvert dans l'essence concrète d'iris la présence de 6 acides aliphatiques saturés :

L'acide octylique (caprylique) en C^8;
L'acide nonylique (pélargonique) en C^9;
L'acide décylique (caprique) en C^{10};
L'acide undécylique en C^{11};
L'acide duodécylique (laurique) en C^{12};
L'acide tridécylique en C^{13}.
Et d'un acide aromatique, l'acide benzoïque.

Les acides en C^9, C^{11} et C^{13} dont la présence n'a pas été signalée dans la nature sont restés jusqu'ici des produits de synthèse.

Le fait de rencontrer dans la nature des acides à nombre de carbone impair est peu fréquent :

Dans une conférence qu'il lit, il y a deux ans, au Collège de France, M. E. André (1) signale qu'Heintz, en 1857, « s'était cru autorisé à conclure qu'il n'existe dans les produits naturels aucun acide gras possédant un nombre impair de carbone dans leurs molécules. M. André ajoute que les chimistes allemands ont refusé jusqu'à ces dernières années d'admettre l'existence de l'acide daturique (en C^{17}) que M. Gérard avait découvert en 1891 dans l'huile de graines de Daturas. « mais qu'il a bien fallu se rendre à l'évidence ».

Pour compléter les exemples de M. André nous devons ajouter que, d'après Gildmeister (2) l'acide en C^3 et l'acide isoheptylique ont été trouvés dans la nature, le premier dans l'essencé de camomille, de panais, et de lavande, et l'autre en C^7 dans l'essence Pouliot d'Amérique.

Notre étude apporte ainsi trois nouvelles preuves de la présence des acides à nombre de carbone impair dans la nature et plus particulièrement dans les huiles essentielles.

(Laboratoire de recherches de la Parfumerie Tombarel Frères, à Grasse).

(1) André, La chimie des corps gras. Son état actuel, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 487.
(2) Gildmeister, *Les huiles essentielles.*

N° 142. — Autoxydation de l'aldéhyde crotonique. Préparation de l'acide crotonique; par Mlle Alice DUCHESNE et M. Marcel DELÉPINE.

(9.8.1924.)

I. — Des procédés indirects ont été préconisés pour l'obtention de l'acide crotonique : action de l'aldéhyde éthylique sur l'acide malonique avec formation transitoire d'acide éthylidène-malonique $CH^3-CH=C(CO^2H)^2$, auquel on fait perdre une molécule d'anhydride carbonique (1); réduction de l'éther acétylacétique pour le transformer en acide β-oxybutyrique qu'on déshydrate ensuite (2); enlèvement d'acide bromhydrique à l'α-bromobutyrate d'éthyle par une base tertiaire, puis saponification de l'éther crotonique formé (3) (l'acide bromobutyrique étant lui-même obtenu à partir de l'acide butyrique). Il semble que ce soit ce dernier procédé qui ait donné les meilleurs résultats, mais il est encore laborieux.

L'un de nous ayant mis au point une méthode de préparation relativement peu coûteuse de l'aldéhyde crotonique (4), il était tout indiqué de rechercher une transformation facile de cet aldéhyde en acide.

MM. Delépine et Bonnet (5) ont bien déjà indiqué qu'on l'effectue avec un rendement pouvant atteindre 95 0/0 de la théorie, lorsqu'on opère avec l'oxyde d'argent employé suivant leur méthode (nitrate d'argent et baryte ajoutée progressivement). Mais il est évident que c'est là un procédé coûteux, quelque soin qu'on ait de ne pas perdre le métal précieux. Nous n'hésitons cependant pas à le recommander pour de petites quantités, tant il est régulier.

Nous avons vainement cherché à oxyder l'aldéhyde crotonique par l'acide nitrique, l'acide chromique ou le mélange chromique, le bioxyde de plomb, l'oxyde de mercure. Les résultats sont nuls ou médiocres; par exemple, avec l'acide nitrique, la réaction ne peut être maîtrisée.

Nous avons alors essayé de tourner cette dernière difficulté en transformant au préalable, par addition d'acide chlorhydrique gazeux, l'aldéhyde crotonique en aldéhyde butyrique β-chloré, $CH^3.CHCl.CH^2.CHO$, que nous avons oxydé par l'acide azotique à des degrés divers de concentration, calquant en quelque sorte notre réaction sur le procédé employé par M. Moureu (6) pour transformer l'acroléine en acide acrylique. Les résultats seraient acceptables, si l'on n'avait mieux. On oxyde le produit brut de la chlorhydratation par l'acide nitrique fumant; la réaction, violente,

(1) T. Komnenos, *Ann. der Chem.*, 1883, t. **218**, p. 149.
(2) F. Beilstein et E. Wiegand, *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 482.
(3) A. Wahl, *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 693. — J. F. Thorpe et W. Young, *Chem. Soc.*, 1903, t. **83**, p. 355.
(4) M. Delépine, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1909, t. **16**, p. 136.
(5) M. Delépine et P. Bonnet, *C. R.*, 1909, t. **149**, p. 40; *Bull. Soc. chim.* (4), t. **5**, p. 882.
(6) Ch. Moureu, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1894, t. **2**, p. 158.

se déclare d'elle-même. Elle conduit à un acide β-chlorobutyrique, $CH^3.CHCl.CH^2.CO^2H$, auquel la soude aqueuse enlève très aisément les éléments de l'acide chlorhydrique pour le transformer en acide crotonique. Le rendement peut atteindre facilement 40-45 0/0 d'acide par rapport à l'aldéhyde chloré employé. Mais les opérations ne sauraient être appliquées en grand sans danger, à cause de leur violence.

Devant ces résultats, nous avons alors pensé que l'oxydation pure, simple par l'oxygène, connue depuis longtemps, serait peut-être utilisable. Kekulé (1) avait déjà noté l'oxydabilité de l'aldéhyde et Charon (2) montré qu'elle conduisait à l'acide crotonique F. à 72°, exempt d'acide isocrotonique. Enfin, Salonina (3) avait montré que l'α-méthyl-β-éthylacroléine fixait aussi l'oxygène avec production de l'acide acrylique correspondant.

En fait, l'oxydation par l'oxygène pur (ou même l'air) est d'une réalisation extrêmement simple; on dispose, par exemple, trois flacons d'aldéhyde à la suite les uns des autres, de façon à les faire traverser successivement par un même courant d'oxygène qui arrive par des tubes de Villiers (tube à plusieurs trous très petits, formant couronne). L'oxydation est accompagnée d'un léger échauffement; si l'oxygène est pur, et son débit bien réglé, il sort très peu ou même pas du tout de gaz du dernier récipient; on peut, d'ailleurs, conduire cet excès dans de l'eau ou de l'alcool qui dissout l'aldéhyde et le restitue par fractionnement. Si on agite, l'absorption est naturellement plus rapide et l'échauffement plus fort, mais comme l'opération marche toute seule, cette complication est presque superflue. De même, un léger échauffement est favorable, mais non nécessaire; si on y a recours, on ne chauffe que les deux premiers récipients vers 70°, au plus. Le chauffage a surtout l'avantage d'empêcher l'acide solide d'obstruer les tubes. Si on ne chauffe pas, l'acide cristallise en partie pendant l'oxydation; si on chauffe, il ne cristallise qu'après refroidissement. Après 3 ou 4 jours, on enlève le premier ballon qu'on remplace par le deuxième; celui-ci étant remplacé par le troisième auquel on en substitue un nouveau garni d'aldéhyde. L'acidité de l'aldéhyde oxydé, calculée en acide crotonique, dépasse souvent 80 0/0, mais cette acidité ne correspond pas qu'à de l'acide crotonique: il se forme simultanément des quantités considérables d'acide acétique et une substance acide, amorphe, résineuse, soluble dans l'éther, distillable en partie, mais en s'altérant si profondément que nous n'en avons pas entrepris l'étude. L'éthérification de cet acide amorphe par $C^2H^5OH + ClH$ a donné un peu d'un liquide jaune à odeur de caramel, passant à 125-170° sous 18 mm. L'acide acétique a été caractérisé par un dosage de baryum dans le sel de baryum, par la transformation en acétate d'éthyle et par une distillation selon Duclaux. L'extraction de l'acide crotonique, eu égard à la présence de l'acide non distillable, nécessite quelques précautions.

(1) A. Kekulé, *Ann. Chem.*, 1872, t. **162**, p. 97.
(2) E. Charon, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. **17**, p. 211.
(3) W. Salonina, *J. Soc. phys. chim.*, 1887, t. **19**, p. 302.

On pourrait l'effectuer par distillation dans le vide; l'acide crotonique passe entre 90-100° sous 16 mm., s'échappant difficilement du résidu résineux. Nous avons finalement préféré opérer de la façon suivante : le mélange acide, contenant de l'aldéhyde crotonique non transformé, de l'acide acétique, de l'acide crotonique et des produits de condensation, est traité par un courant de vapeur d'eau pour chasser l'aldéhyde. Ce résultat est rapidement obtenu; l'acide crotonique, peu entraînable, cristallise par refroidissement; il est bon de refroidir à 0°, l'acide crotonique ayant une solubilité appréciable que la présence d'acide acétique augmente encore; on l'essore fortement. L'acide ainsi obtenu est pratiquement pur; si on veut le purifier davantage, on le fait fondre sous son poids d'eau, en agitant. L'acide acétique imprégnant reste presque complètement dans l'eau et, par refroidissement, l'acide crotonique cristallise en feuillets incolores, fondant à 71-72°.

On arrive a 45-50 0/0 d'acide par rapport au poids d'aldéhyde employé, abstraction faite de l'aldéhyde récupéré.

Les eaux d'entraînement provenant de diverses opérations peuvent être réunies pour en retirer l'aldéhyde. Pour cela, on les distille jusqu'à 100°; l'aldéhyde passe dans les premières portions; l'eau sous-jacente distillée avec lui, est conservée pour une opération ultérieure, etc.

Les eaux-mères séparées par essorage de l'acide solide, se troublent par addition d'eau; évaporées, elles laissent un résidu résineux. On pourrait en extraire un peu d'acide crotonique en les soumettant à un entraînement suffisant à la vapeur, mais il faudrait ensuite le récupérer, soit par extraction avec des solvants, soit par évaporation à l'état de sel après neutralisation. L'expérience a montré que c'était une complication sans profit appréciable.

Si l'on opère sur des quantités un peu fortes, on a intérêt à poursuivre l'oxydation plus longtemps, l'oxygène n'étant pas perdu puisque les flacons successifs l'absorbent. Dans ce cas, un simple essorage de l'aldéhyde oxydé et refroidi suffit; on peut d'ailleurs réoxyder le liquide essoré et le soumettre ensuite à l'entraînement à la vapeur.

II. — La réaction théorique de l'oxydation serait :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + 1/2\,O^2 = CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$$

En raison de la formation d'acide acétique et de l'acide amorphe (ou de plusieurs acides amorphes), elle est faussée. Nous avons essayé de voir dans quelle mesure.

En premier lieu, nous avons constaté qu'il s'absorbait un peu plus d'un atome d'oxygène; deux expériences ont conduit respectivement à $1^{at},1$ et $1^{at},07$. Ces expériences ont été exécutées sur le mercure avec un poids connu d'aldéhyde mis en présence d'un excès d'oxygène; comme il se forme un peu d'un sel de mercure, les conclusions n'en sont pas irréprochables. En deuxième lieu, nous avons mesuré l'acidité développée par l'oxydation d'une quantité pesée d'aldéhyde placée dans un excès d'oxygène, en laissant l'expérience se prolonger pendant plusieurs mois, afin

d'être certains d'avoir atteint la limite. A l'ouverture, l'odeur d'aldéhyde crotonique avait bien disparu, de sorte que les phénomènes spéciaux de limitation dont nous parlons plus loin n'entrent pas eu jeu. Le titrage indiquait au bout de 3 mois et de 6 mois une acidité correspondant à 1,04 fois la quantité d'acide crotonique possible; ceci est bien en accord avec la production d'un acide à poids moléculaire plus faible, l'acide acétique. La proportion de ce dernier est d'ailleurs plus grande que ne l'indiqueraient ces dosages, car l'acide amorphe doit avoir un poids moléculaire plus élevé. En fait, nous pensons que l'acide acétique représente près de la moitié du poids de l'acide crotonique.

La formation d'acide acétique permet de supposer que l'oxygène se fixe sur la double liaison sous forme de peroxyde dont l'oxygène se porte ensuite sur une autre partie d'aldéhyde :

$$CH^3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CHO \ (\text{O—O}) \longrightarrow CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$$
$$\searrow CH^3\text{-}CO^2H + (CH\text{-}CHO)$$

III. — Nous avons envisagé ensuite l'emploi de catalyseurs. L'oxyde de fer sous forme de colcothar, l'hydrate de manganèse, à des doses minimes, accélèrent nettement l'absorption, mais sans avantage sérieux pour le rendement. Comme un peu de fer se dissout, l'acide crotonique est même coloré et moins pur. On n'échappe pas à la formation d'acides étrangers.

IV. — Nous nous sommes enfin demandé si, en employant des solvants, on n'éviterait pas la déviation de l'oxydation qui conduit à l'acide acétique. Ces solvants auraient encore eu, en certains cas, l'avantage de maintenir le mélange homogène, sans séparation d'acide solide, ou au contraire, dans d'autres, de l'éloigner du champ de la réaction par diminution de solubilité.

Ces expériences nous ont conduits à des constatations fort curieuses, à savoir que certains dissolvants entravent l'oxydation lorsque leur proportion devient suffisante. Nous avons opéré de trois manières différentes : 1° en faisant traverser les solutions de l'aldéhyde à diverses concentrations par de l'oxygène, comme dans la préparation de l'acide; 2° en brisant dans de grands flacons remplis d'oxygène une ampoule pesée de solution d'aldéhyde; 3° en opérant sur la cuve à mercure.

Alcool. — On constate que si l'on ajoute des quantités progressives d'alcool à 95° ou d'alcool absolu, le degré d'acidité acquis au bout d'un temps déterminé est moindre que sans alcool. Avec 40 cc. d'aldéhyde additionnés de 10, 20, 30, 40 cc. d'alcool, l'aldéhyde oxydé n'atteint après 120 heures que 67, 59, 50, 46 0/0. Des mélanges contenant 5 fois leur poids d'alcool ou davantage ne s'oxydent plus.

Si l'on opère suivant le deuxième mode, en plaçant pendant trois jours ou plus des solutions alcooliques dans un flacon rempli d'oxygène, on constate que, pratiquement, les dilutions contenant 2,5 fois autant d'alcool que d'aldéhyde ne développent aucune acidité.

Eau. — L'aldéhyde crotonique saturé d'eau, dont il dissout

environ un dixième, s'oxyde bien, par un courant d'oxygène; on retire environ 50 0/0 d'acide crotonique par rapport à l'aldéhyde, compte tenu de l'aldéhyde récupéré. Mais si on prend une solution à 1/10 environ d'aldéhyde dans l'eau, l'acidité développée est strictement nulle. Il en est de même lorsqu'on expose une semblable solution dans un flacon en présence d'un excès d'oxygène.

Éther. — Avec l'éther, on a fait un assez grand nombre d'expériences, seulement dans des flacons, car le barbotage aurait trop changé la concentration au cours des expériences. Voici les résultats des dosages après une dizaine de jours :

Rapport $\frac{\text{Éther}}{\text{aldéhyde}}$	Acidité 0/0	Rapport $\frac{\text{Éther}}{\text{aldéhyde}}$	Acidité 0/0
0,54	94	3	48
0,85	92	4,7	24
1,70	66	10	8
2,30	59		

Les effets pour être moins nets qu'avec l'eau et l'alcool sont cependant certains.

Éther de pétrole. — Un peu d'éther de pétrole ne gêne pas fortement l'oxydation par barbotage d'oxygène, mais une dose suffisante peut l'empêcher complètement (Une essence bouillant vers 100° a été efficace à une dose double de celle de l'aldéhyde.)

Les expériences faites avec des ampoules ont donné des nombres décroissants avec la dilution, comme pour l'éther.

Benzène. — Les expériences n'ont été effectuées qu'en plaçant la solution benzénique dans un flacon rempli d'oxygène; on constate que l'aldéhyde mêlé avec 1 fois, 3,3 fois et 10 fois son poids de benzène ne s'oxyde plus que dans une proportion de 89, 75 et 62 0/0 après 13 jours. Le benzène est donc bien moins efficace que l'eau ou l'alcool.

Expériences sur le mercure. — Dans les essais précédents, l'arrêt de l'oxydation a été affirmé d'après ce fait que l'acidité ne se développait pas, mais on pourrait imaginer que l'absorption d'oxygène se fit autrement, sans engendrer d'acide. Pour prouver que les deux phénomènes, acidité et absorption d'oxygène étaient connexes, nous avons introduit sous des cloches à mercure contenant de l'oxygène des solutions à 1/15 d'aldéhyde crotonique dans l'alcool absolu, dans l'eau, dans l'éther, dans le benzène et dans l'acide acétique. Après deux mois, les solutions aqueuse et alcoolique n'avaient pas absorbé de gaz; le ménisque mercuriel était resté brillant, tandis qu'avec les solutions éthérée, benzénique et acétique, il y avait eu formation d'une croûte blanche (crotonate mercureux?) et diminution de volume du gaz. Ces expériences montrent, en outre, que l'oxygène forme momentanément une combinaison susceptible d'attaquer le mercure.

Avec l'acide acétique, l'absorption est voisine de la théorie et rapide; avec le benzène et l'éther, elle n'est que partielle, puisque nous savons que ces solvants, à partir d'une certaine concentration, ne laissent plus attaquer l'aldéhyde.

Voici le détail de l'expérience avec le benzène : il fut employé 2^{cc},05 de solution benzénique à 1/15 en volume, soit 0^{gr},12 d'aldéhyde ; il fut absorbé 10^{cc},7 d'oxygène ramené à 0° est 760 ; or, cette quantité n'a pu se combiner qu'à environ 0^{gr},07 d'aldéhyde ; il est donc resté 0^{gr},05 d'aldéhyde inattaqué dans les 2^{cc},05 de solution benzénique. Cela donne une idée approchée de la concentration empêchante (ordre de 1/40).

2^{cc},6 de solution éthérée à 1/15 en volume, soit 0^{gr},15 d'aldéhyde n'ont absorbé que 8 cc. d'oxygène, ce qui correspondrait à l'oxydation de 0^{gr},05 d'aldéhyde. Il serait donc resté 0^{gr},10 d'aldéhyde dans les 2^{cc},6, compte non tenu de la vaporisation d'une partie de l'éther.

Comme contre-partie de l'expérience avec l'alcool, et pour démontrer que le mercure ne gêne pas, nous avons également soumis à l'oxydation sur le mercure un excès de solution à parties égales d'alcool et d'aldéhyde. En très peu de temps, tout l'oxygène fut absorbé avec souillure du ménisque de mercure, la dose d'aldéhyde présente après l'absorption étant encore bien en deçà de la dilution empêchante pour l'alcool.

Ces résultats paraissent dignes d'intérêt. Sous une forme nouvelle et essentiellement différente de celle que l'un de nous a développée relativement à l'autoxydation des composés sulfurés (1), ils corroborent l'existence fréquente de curieuses actions empêchantes. Il s'en dégage cependant une image grossière, mais vraie sans doute, que les molécules ont parfois besoin pour réagir avec d'autres, d'un certain champ libre. On peut imaginer que la molécule d'aldéhyde prend à son alentour un certain nombre de molécules de solvant qui l'isolent : si la concentration est plus forte que celle nécessaire à la formation de cette sorte de cuirasse, les molécules non protégées disparaissent, mais les autres persistent.

Pratiquement, on arrive à ce résultat que certaines solutions d'une substance altérable en masse, comme l'aldéhyde crotonique, ne s'altèrent plus si elles sont suffisamment étendues. Il serait intéressant de voir dans quelle mesure la loi de masse s'applique aux divers cas et cela suggère des expériences nouvelles, le cas de l'aldéhyde crotonique ne devant pas être isolé.

Appendice. — Il existe un brevet allemand C. 27516 du 30 juin 1921 indiquant également la préparation de l'aldéhyde crotonique par oxydation. D'après ce brevet, l'aldéhyde s'oxyde seulement en partie, qu'on l'emploie pur ou dilué par un solvant comme le benzène, le toluène, l'acide butyrique ou l'eau, en présence ou non de porteurs d'oxygène. Comme on le voit, ce brevet comprend presque tous les cas imaginables.

Dans un brevet français n° 536.424 du 10 février 1922, pris par l'Elektrizitätswerk-Lonza (Suisse), il est dit que l'oxydation de l'aldéhyde crotonique peut être activée d'une manière extraordinaire si on ajoute l'aldéhyde (150 gr.) à une solution acétique

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 762 ; *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1291.

manganique (200 cc. d'acide acétique glacial contenant 1 à 2 pour mille d'acétate manganique). Le rendement atteint 98-99 0/0 d'acide crotonique pur par rapport à l'aldéhyde crotonique employé.

Nous avons essayé cette technique, trois fois, sans atteindre le rendement annoncé; peut-être faut-il un de ces tours de main industriels pour lesquels nos laboratoires ne sont pas outillés? C'est pourquoi, malgré son infériorité par rapport aux résultats remarquables annoncés dans le brevet 536.424, nous avons cru pouvoir publier notre procédé. Le premier venu réussira toujours à préparer de l'acide crotonique en appliquant la réaction découverte par Kekulé.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 143. — Sur la constitution des anhydrides de l'acide glutamique; par M. A. BLANCHETIERE.

(27.6.1924.)

Dans un mémoire précédent (1), j'ai établi qu'en condensant l'acide glutamique sous l'action de la chaleur, en présence de glycérine, par la méthode de L. C. Maillard (2), on obtient un cyclopeptide, et non l'acide pyrrolidone-carbonique que fournit le chauffage en l'absence de glycérine (3).

Aux raisons déjà données dans mon premier mémoire pour différencier le cyclopeptide, tant de l'acide glutamique, que de l'acide pyrrolidone-carbonique, j'ajouterai les caractères du sel d'argent. Abderhalden et Kautsch (4) décrivent comme très peu soluble dans l'eau le sel d'argent de l'acide pyrrolidone-carbonique; alors que le sel d'argent du produit de condensation, obtenu par double décomposition entre son sel de baryum et le sulfate d'argent, est soluble dans 3-4 fois son poids d'eau à température ordinaire. Il en cristallise sous forme de petites masses sphériques formées d'un agglomérat de cristaux microscopiques. Ce sel est extrêmement altérable : non seulement, comme je l'ai déjà signalé, il se décompose par ébullition de sa solution aqueuse avec dépôt d'argent métallique, mais sa seule concentration à froid dans le vide, sur SO^4H^2 pur, particulièrement exempt de produits nitreux, à l'abri de la lumière, fournit des masses cristallines toujours plus ou moins colorées ce qui prouve l'altération de la substance. Pour pouvoir l'analyser, j'ai précipité par l'alcool sa solution aqueuse, et séché rapidement le produit dans le vide à l'abri de la lumière. L'argent y a été dosé à l'état d'oxyde par calcination, l'oxyde obtenu étant humecté de NO^3H et calciné de nouveau. Le dosage de N a été effectué par la méthode de Kjeldahl.

Analyse. — 0gr,3173 de substance sèche a fourni 0gr,1564 de $Ag^2O.NH^3$ fournie par 0gr,7329 de sel, a saturé 15c2, d'acide N/5. D'où : Trouvé : Ag 0/0, 45,91; N 0/0, 5,81. — Calculé : Ag 0/0, 45,73; N 0/0 5,93.

(1) A. Blanchetière, *Bull. Soc. chim.* [4], 1922, t. **31**, p. 1045.
(2) L. C. Maillard, *Genèse des matières protéiques et des matières humiques*, Paris, Masson, 1913.
(3) Haitinger, *Wien. Monat.*, 1882, t. **3**, p. 228.
(4) E. Abderhalden et K. Kautsch, *Zeit. physiol. Ch.*, 1910, t. **68**, p. 487.

I. *Ouverture du cycle dicétopipérazique.* — Dans mon premier mémoire (1), j'ai été amené à attribuer au cyclopeptide une formule tricyclique :

```
   CH²———————CH²
   |          |
   |   CO——CH
   |   |      |
  OC——N      N——CO
       |      |    |
       CH——CO      |
       |           |
       CH²————————CH²
```

I. Cyclopeptide *tri*cyclique

pour les raisons suivantes : 1° le produit brut de condensation était de caractère neutre, il ne possédait aucune acidité immédiatement titrable par les alcalis en présence de phénolphtaléine, comme le laisserait prévoir la théorie, s'il possédait les deux carboxyles libres du cyclopeptide monocyclique :

```
   CH²———————————CH²
   |              |
   |      CO——CH
   |      |       |
HOOC     HN      NH     COOH
          |       |      |
          CH——CO         |
          |              |
          CH²———————————CH³
```

II. Cyclopeptide *mono*cyclique

mais, mis en contact avec un excès de soude titrée, il en neutralise en 10-15 minutes une quantité correspondant à la moitié de l'acide glutamique mis en jeu. 2° En essayant la réaction du biuret sur le cyclopeptide, j'obtins une réaction tantôt positive, tantôt négative suivant les conditions, d'ailleurs mal déterminées, de l'expérience.

Ce double résultat, rapproché des constatations faites par Ravenna (1) sur des produits de condensation de l'acide aspartique, m'amena à admettre la possibilité d'une double ouverture du cycle précédent conduisant, aux dépens du même anhydride, aux deux peptides que la théorie permet de prévoir dans le cas des aminoacides bibasiques :

```
CH²——————————————CH²
|                 |
|         CO——CH
|       : |      |       :
COOH    : NH    NH²      :  COOH
        : |  ...........:    |
          CH——COOH           |
          |                  |
          CH²————————————————CH²
```

I Forme A
peptide normal.

```
CH²——————————CH²
|              |
|   HOOC——CH
|   .............|
CO——NH      NH²    :  COOH
      |  ...........:    |
      CH——COOH           |
      |                  |
      CH²————————————————CH²
```

II Forme B
ou co-peptide.

(1) Ravenna, *Gazz. chim. ital.*, 1921 (2), t. 51, p. 281-284.

suivant la façon dont se fait le clivage sur l'un des atomes d'azote du cyclopeptide.

Toutefois, par suite de l'inconstance même des résultats obtenus, il m'a paru indispensable de reprendre la question de l'hydrolyse du cyclopeptide et de m'efforcer de séparer les deux formes dont la présence m'était révélée par la variabilité de la réaction colorée.

Pour cela, j'ai hydrolysé le peptide par différents moyens, mais je ne retiendrai ici que l'hydrolyse par la baryte et la soude :

Dans les 2 cas, le produit brut de condensation de l'acide glutamique, en présence de glycérine, sous l'action de la chaleur, fut traité par un excès connu de solution alcaline titrée. Puis après contact plus ou moins prolongé, suivant la température de l'expérience, en récipient fermé, le produit était, au besoin, ramené à température ordinaire.

Obtention de l'acide glutamyl-glutamique. — Pour obtenir l'acide libre, on sature la base employée par une quantité exactement équivalente de SO^4H^2 titré.

Lorsque l'hydrolyse a été effectuée par la *baryte*, il suffit de filtrer SO^4Ba formé pour obtenir une solution d'acide libre.

En cas d'hydrolyse *sodique*, on concentre la liqueur à consistance visqueuse et on précipite SO^4Na^2 par addition de 3-4 vol. d'alcool, puis on filtre.

Obtention du sel de baryum. — Il est avantageux d'avoir un stock du sel de baryum pour l'obtention éventuelle des sels par double décomposition.

Dans le cas de l'*hydrolyse barytique*, il suffit de saturer exactement l'*excès* d'alcalinoterreux par SO^4H^2 en présence d'un indicateur coloré. En opérant avec une solution titrée d'acide, l'expérience montre que la quantité de SO^4H^2 employée ici est très inférieure à celle prévue pour la saturation de l'eau de baryte employée, et supérieure à celle qu'exige la formation du sel de baryum du cyclopeptide. Il y a donc saturation de plus de deux carboxyles et de moins de quatre.

En cas d'*hydrolyse sodique*, l'acide libre, obtenu dans l'opération, est exactement saturé par de la baryte en présence d'un indicateur coloré.

II. *Produits obtenus.* — Que l'hydrolyse soit provoquée par la baryte ou par la soude, l'expérience prouve qu'on obtient deux substances :

1° *Une substance cristalline*, c'est celle que j'ai décrite dans mon premier mémoire.

J'attribuai alors les légères variations observées dans le point de fusion, et le pourcentage d'azote un peu trop élevé [trouvé 10,48 0/0, calculé 10,13], à la présence d'une impureté. Les présentes recherches semblent prouver que cette impureté provient d'une anhydrisation de la substance et par suite, vraisemblablement, à un retour au cyclopeptide sous l'influence du chauffage :

Pourcentage théorique en azote		....	10,13
Substance séchée 2 heures à 110°		......	10,21
—	5	—	10,48
—	10	—	10,69

Comme je l'ai indiqué dans mon premier mémoire, ce corps est relativement très soluble dans l'alcool dont il est précipité sous forme amorphe par addition d'éther. Par évaporation spontanée alcoolique, hydro-alcoolique ou aqueuse, il se dépose sous forme d'une masse gommeuse qui cristallise à la longue (souvent au bout de plusieurs mois) en longues aiguilles rayonnant autour d'un centre commun.

Sel de baryum. — Le sel de baryum du peptide se différencie nettement par ses propriétés de ceux du cyclopeptide et de l'amino-acide : 1° il n'est nullement hygroscopique contrairement au sel de Ba de l'acide glutamique (1); 2° beaucoup moins soluble dans l'alcool que le sel du cyclopeptide, il est presque complètement précipité par ce solvant de sa solution aqueuse; 3° il s'en différencie encore par ses caractères cristallins : l'évaporation spontanée de sa solution hydro-alcoolique saturée fournit de petits cristaux très différents des longues aiguilles à disposition radiée du cyclo-glutamyl-glutamate de baryum comme le montrent les microphotographies ci-contre.

L'analyse de ce sel répond également à la composition du glutamyl-glutamate de baryum :

Analyse. — 0gr,7290 de substance donnent 0gr,5289 de SO^4Ba; 1gr23t donnent (Kjeldahl) une quantité d'ammoniaque qui sature 10 cc. d'acide N/2. — D'où :

	Trouvé	Calculé pour le sel de l'acide		
		Glutamyl-glutamique	Cyclo-glutamyl-glutamique et pyrrolidone-carbonique	Glutamique
Ba 0/0.........	42,7	42,99	34,54	48,4
N 0/0..........	5,68	5,84	7,09	4,94

Sel de cuivre. — Obtenu par dissolution de l'hydrate de cuivre dans l'acide glutamylglutamique ou par double décomposition entre le sel de baryum précédent et SO^4Cu, se présente sous forme d'un sel *bleu*, très soluble dans l'eau dont il est entièrement précipitable par addition d'alcool. Ces propriétés le différencient nettement du sel de cuivre du cyclopeptide qui est vert, ainsi que du glutamate de cuivre qui est très peu soluble dans l'eau $\left[\frac{1}{3400}\right.$ dans l'eau froide, $\left.\frac{1}{400}\text{ dans l'eau chaude}\right]$ (2). Ce sel cristallise avec $2H^2O$:

Analyse. — 2gr,322 du sel cristallisé perdent à l'étuve à 100° : 0gr,1024 d'eau et fournissent une quantité d'ammoniaque (Kjeldahl) qui sature

(1) HABERMANN, *Lieb. ann.*, 1875, t. **179**, 248.
(2) F. HOFMEISTER, *Lieb. ann.*, 1878, t. **189**, p. 14.

13^{cc},05 d'acide N/2. D'autre part, 1^{gr},310 de sel cristallisé donne 0^{gr},5857 de CuO. D'où : Trouvé : H^2O 0/0, 4,41 ; N 0/0, 6,91 ; Cu 0/0, 24,76. — Calculé pour : $[C^{10}H^{13}O^7N^2]Cu^3.2H^2O$: H^2O, 0/0, 4,63 ; N 0/0, 7,21 ; Cu 0/0, 24,58.

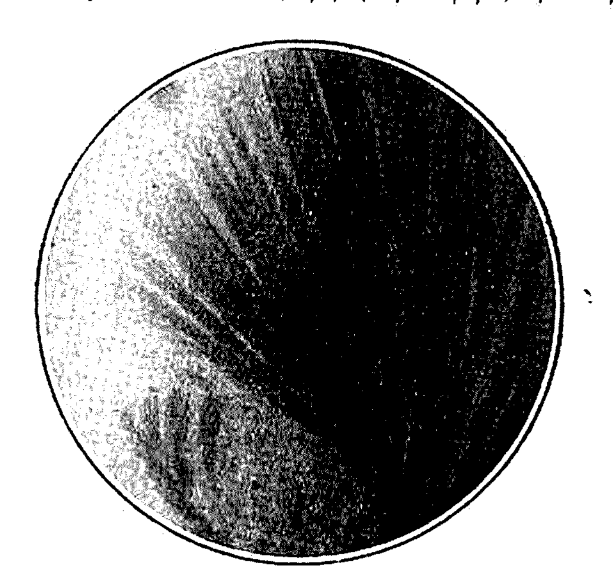


Fig. 1. — Cycloglutamyl-glutamate de baryum.
Gr. 80 diam.

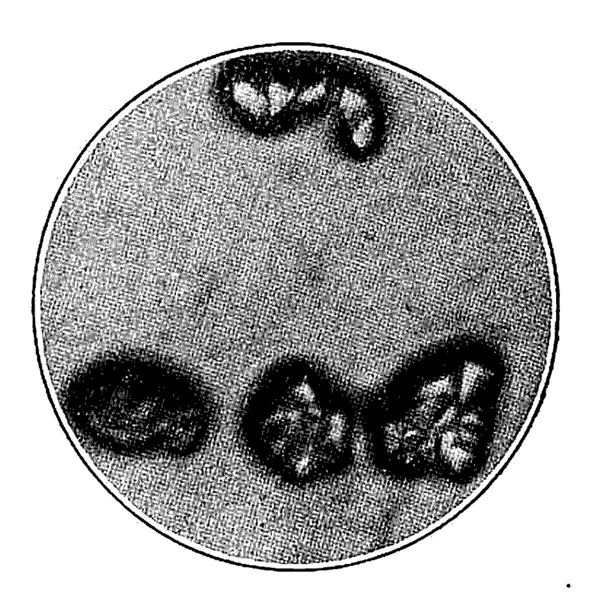


Fig. 2. — Glutamylglutamate de baryum, forme A.
Gr. 80 diam.

Sel de plomb. — Comme je l'ai signalé antérieurement, les sels neutres ne précipitent pas par l'acétate de plomb.

2° *Une substance amorphe.* — L'évaporation dans le vide du produit d'hydrolyse fournit une masse de cristaux (les cristaux précédents) baignant dans un liquide sirupeux qui paraît incristallisable. On sépare les deux substances par essorage sur uu Buchner. Le sirop replacé dans le vide sulfurique n'a pas cristallisé même au bout de deux ans. Sa couleur est légèrement ambrée; s'il est laissé plusieurs mois dans un bon vide sec, sa consistance devient pâteuse; mais en quelques jours, dans une atmosphère humide, il a repris assez d'eau pour redevenir fluide. C'est donc un corps très hygroscopique. Sa solution est nettement acide au tournesol.

Dans mes premières recherches, pour une cause que j'ignore, la quantité de cette substance formée dans l'hydrolyse fut très faible, si bien que j'en ai alors méconnu la nature. J'avais hydrolysé le cyclopeptide dans le liquide glycériné au sein duquel avait été effectuée la condensation de l'acide glutamique, et le produit était précipité par l'alcool éther après concentration. J'obtins ainsi une masse pâteuse qui cristallisa en partie à la longue et dont l'essorage fournit une petite quantité d'un liquide sirupeux que je pris pour de la glycérine.

Dans des opérations ultérieures, j'en obtins de plus grandes quantités. Dans le but de purifier les cristaux, je traitai la masse par 5 fois son poids d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, quantité suffisante pour la dissoudre entièrement si elle était intégralement formée de glycérine. Or, la substance sirupeuse ne disparut pas et je fus ainsi amené à m'occuper de sa constitution.

Pour l'analyser, je tentai de la dessécher à l'étuve à 100°, mais. plus que la précédente, elle présente une tendance à perdre de l'eau comme le montrent les chiffres suivants :

				gr
Poids de substance séchée dans le vide sec........				0,714
—	après	2 heures à 100°...		0,656
—	—	4	— ..	0,646
—	—	6	— ..	0,636
—	—	8	— ..	0,628
—	—	20	— ..	0,6097
—	—	36	— ..	0,598
—	—	60	— ..	0,554
—	—	84	— ..	0,3645

Au bout de 20 heures la substance commence à se teinter légèrement, à la fin elle est nettement brune. En outre, après un chauffage de 4 heures arbitrairement choisi, sa teneur en azote est encore inférieure à celle prévue par la théorie pour un acide glutamylglutamique; alors qu'au bout de 20 heures, au moment où elle commence à se teinter, sa teneur en azote est, au contraire, supérieure à la quantité calculée :

	N 0/0 trouvé	N 0/0 calculé pour le peptide
Après chauffage de 4 h. à 100° ..	9,56	10,13
— 20 h. — ..	10,95	10,13

Ce produit sirupeux est acide et fournit des sels chez lesquels persiste cette tendance à ne pas cristalliser. Tel est, en particulier, le cas des sels de Ba, Cu, Pb. Ceux-ci ne peuvent non plus servir à l'analyse.

Sel de baryum. — On l'obtient par évaporation spontanée des solutions sous forme d'une masse gommeuse qui paraît incristallisable, car elle est restée telle après des mois d'attente. A l'intérieur de cette masse apparaissent parfois de petits cristaux qui, au microscope, paraissent être formés de glutamate de baryum en aiguilles groupées caractéristiques (1) provenant sans doute d'une hydrolyse spontanée de la substance au cours de la concentration. Ce sel est neutre au tournesol et légèrement alcalin à la phtaléine.

Sel de plomb. — L'addition d'acétate neutre de Pb au sel précédent ou au sel de Na dissous dans l'eau donne lieu à la formation d'un précipité gélatineux soluble dans un excès de réactif. Ce sel se comporte donc comme celui du peptide de Ravenna (1).

Sel de cuivre. — C'est un sel bleu, également incristallisable et très hygroscopique, qui se différencie par sa solubilité dans l'alcool, et même dans un mélange d'alcool et d'éther à parties égales.

Donc :

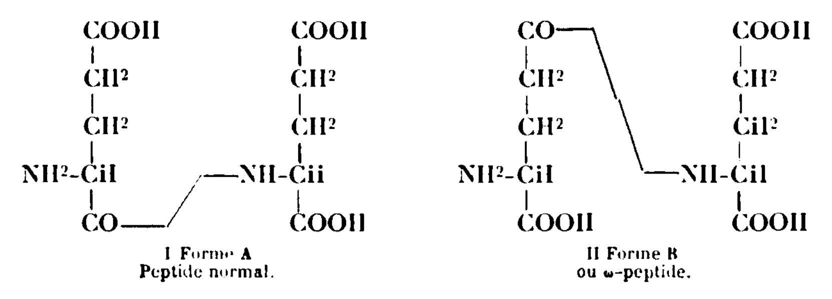
Malgré les résultats analytiques négatifs, dus à la difficulté de la dessiccation, la nature du produit amorphe ne paraît pas faire de doute. D'après son mode d'obtention même, on ne peut guère songer qu'à trois choses : 1° un retour à l'acide glutamique par hydrolyse du peptide. Ce n'est pas le cas puisque, contrairement à celui-ci, l'acide glutamique est facilement cristallisable, relativement peu soluble dans l'eau ; 2° une formation d'acide pyrrolidone-carbonique se produisant simultanément avec le peptide. Ce n'est pas non plus le cas, le premier étant cristallin (2) et son sel de plomb facilement soluble dans l'eau (3) tandis que le produit considéré fournit un précipité avec l'acétate de Pb, soluble, il est vrai, dans un excès de réactif ; 3° un éther sel de la glycérine. Maillard (*loc. cit.*, p. 196 et suiv.) admet, en effet, que dans sa réaction la peptidisation a lieu par formation intermédiaire des éthers glycériques d'amino-acides et considère que « le fait qu'aucun chimiste n'a réussi, jusqu'à présent, à présenter à l'état de liberté des échantillons de glycérides dérivés des amino-acides, n'est pas une objection » à cette façon de voir. On peut donc se demander si, dans le cas présent, le glycéride intermédiaire ne serait pas précisément plus stable ? L'expérience montre qu'il n'en est rien. Le produit amorphe hydrolysé par les acides a fourni de l'acide glutamique caractérisé à l'état de chlorhydrate. Hydrolysé par NaOH il a également fourni un acide, vraisemblablement l'acide glutamique. Dans aucun des deux cas il n'a été possible de caractériser la glycérine par la réaction d'oxydation de Denigès, ni directement sur le produit d'hydrolyse, ni sur l'extrait éthéro-

(1) Habermann, *Lieb. ann.*, 1875, t. **179**, p. 248.
(2) Negri, *Gazz. chim. ital.*, 1889, t. **19**, p. 101.
(3) E. Abderhalden et K. Kautsch, *Zeit. physiol. Ch.*, 1892, t. **22**, p. 107.

alcoolique (d'ailleurs pratiquement nul) obtenu aux dépens de ce produit.

Dans ces conditions il ne reste plus que l'hypothèse d'une seconde forme de l'acide glutamique se différenciant, tant du cyclopeptide, que de l'acide glutamyl-glutamique cristallin, par ses propriétés propres ainsi que par les propriétés de ses sels.

III. *Constitution des deux peptides.* — Il reste à attribuer à chacun des deux peptides obtenus l'une des deux constitutions :



I Forme A
Peptide normal.

II Forme B
ou ω-peptide.

Dans le cas de l'acide aspartique, Ravenna (5) put fixer la constitution des deux substances obtenues, la forme A, normale, de l'acide aspartyl-aspartique ayant été antérieurement obtenue par Fischer et Königs (1). Ici, malheureusement, rien de semblable, les acides glutamyl-glutamiques sont tous deux inconnus. On peut songer à comparer leurs propriétés à celles des homologues inférieurs, mais ces propriétés sont assez nettement différentes pour qu'il soit difficile de conclure d'une façon ferme.

Pour Ravenna *(loc. cit.)* les acides aspartyl-aspartiques se différencient de la façon suivante :

Réaction	Forme A	Forme B
Acétate neutre de Pb.	Précipité soluble dans un excès	Précipité peu soluble dans un excès
Biuret..............	Négatif	Positif

Dans le cas présent, nous avons :

Réaction	Forme A	Forme B
Acétate neutre de Pb.	Pas de précipité	Précipité soluble dans un excès
Biuret..............	Négatif	Positif

(1) E. Fischer et E. Königs, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2048.

Si donc on peut conclure de la seule réaction du biuret, le corps amorphe aurait la configuration d'un ω-peptide; et le corps cristallisé serait le peptide normal. Cette conclusion demande à être confirmée.

En résumé : dans la condensation de l'acide glutamique, j'ai pu mettre en évidence, comme Ravenna l'a fait pour l'acide aspartique, la formation d'un cyclopeptide de structure tricyclique dont l'hydrolyse alcaline conduit à deux peptides, l'un cristallisé qui est vraisemblablement le peptide A; l'autre, amorphe, qui est vraisemblablement le peptide B.

Je montrerai ailleurs (Société de chimie biologique) l'importance de ces faits qui expliquent le mode de formation chez les êtres vivants d'un certain nombre de substances dont l'origine est restée jusqu'ici assez obscure.

N° 144. — Sur quelques dérivés chlorés ou bromés obtenus à l'aide du mélange des hydracides correspondants et de l'eau oxygénée; par M. A. LEULIER.

(27.6.1924.)

Dans une première série de recherches (1), j'ai démontré que l'eau oxygénée pouvait non seulement oxyder l'acide iodhydrique avec mise en liberté de l'iode, mais encore les acides chlorhydrique et bromhydrique et, pourvu que la concentration en hydracide fut assez élevée, le taux de chlore ou de brome dégagé était intégral, ce qui peut se schématiser par l'équation suivante :

$$2RH + H^2O^2 = R^2 + 2H^2O$$

La décomposition des deux derniers acides n'était pas un fait totalement inconnu puisqu'il a été signalé en 1860, par Lensen, qui n'a abordé le problème que du seul point de vue qualitatif.

J'ai pensé utiliser la réaction pour chlorer ou bromer certains composés organiques et j'ai obtenu des résultats satisfaisants, comme pureté et comme rendement.

J'ai chloré de la sorte la phloroglucine, l'orthonitraniline, la paranitraniline, la paranitrodiméthylaniline, l'antipyrine (2).

J'ai bromé, de même, l'acétylaniline, l'orthonitraniline, la paranitraniline, la paranitrodiméthylaniline, l'antipyrine et la phloroglucine.

Dans cette note, je décris de nouveaux dérivés, obtenus soit avec l'eau oxygénée diluée, soit avec le perhydrol. Je signale dès maintenant que les rendements sont en général beaucoup moins satisfaisants pour les composés chlorés que pour les bromés.

Bien que l'auramine ne m'ait point donné les résultats escomptés il me paraît utile de mentionner ici le dégagement d'acide cyanhy-

(1) *Thèse* Lyon, 1923, Bosc et Riou, éditeurs.

(2) Ce dérivé n'est pas de la monochloroantipyrine, mais un dérivé dichloré d'une molécule plus complexe.

drique qui se produit lorsqu'on la traite par un acide minéral quelconque et l'eau oxygénée. J'ai observé cette réaction avec tous les échantillons commerciaux que j'ai pu me procurer. Si 5 gr. d'un d'entre eux m'ont donné $31^{mgr},5$ d'acide cyanhydrique, je n'ai pu arriver jusqu'ici à isoler les dérivés halogénés; le dérivé chloré ne se précipite point et le bromé s'altère facilement et devient gommeux à l'air libre.

De même avec l'acétylnaphtylamine, je n'ai pu isoler, à ce jour, des dérivés suffisamment purs pour être décrits. J'ai constaté seulement que la chloruration et la bromuration étaient possibles.

A. — *Chloruration.*

Dans tous les essais suivants, j'ai employé de l'eau oxygénée à 2,3 0/0 de H^2O^2 et de l'acide chlorhydrique pur à 46,72 0/0 de HCl.

1° *Chloroacétanilide.* — En mélangeant 5 gr. d'acétanilide, 50 cc. d'acide chlorhydrique et 25 cc. d'eau oxygénée, on obtient une liqueur limpide et en même temps il y a élévation nette de température. Après 2 heures de contact on ne peut déceler la présence du chlore ou de l'eau oxygénée par les réactifs habituels. En ajoutant alors à la solution qui a légèrement jauni, de l'eau distillée en quantité suffisante, on provoque la formation d'un précipité cristallin et blanc qui, lavé et séché pèse $1^{gr},750$. Au bloc de Maquenne, il fond à 173° par fusion brusque. Ce point de fusion est très voisin de celui de l'acétylparachloraniline qui, d'après Beilstein, est de 172°,5. Une opération semblable à celle décrite ci-dessus, mais en quadruplant les doses de substances, a donné $6^{gr},50$ de dérivé chloré fondant à 173°. Le rendement est évidemment très faible, sans doute par suite de la formation de chlorhydrate d'aniline aux dépens de l'acétanilide, et il est loin d'atteindre celui du dérivé bromé qui est de 82 0/0.

Comme j'ai dosé dans tous les cas les halogènes par la méthode de Liebig et par volumétrie, je l'indique ici une fois pour toutes afin d'éviter les redites. Pour les points de fusion, ils ont tous été déterminés par fusion instantanée au bloc de Maquenne. De même, tous les corps isolés ont été séchés à l'air libre jusqu'à poids constant.

Dosage du chlore. — Matière, 0,32; NO^3Ag $n/10$, 17,95; Cl correspondant, 0,0637; Cl 0/0, 19,92; Cl 0/0, calculé pour $CH^3CONHC^6H^4Cl$, 20,94.

Dans le but d'obtenir un meilleur rendement, j'ai utilisé le perhydrol, mais si j'ai recueilli $3^{gr},75$ de précipité à partir de 5 gr. d'acétanilide, le produit, même lavé à fond, était un mélange de mono et de dichloré, fondant à 161-162° et renfermant 24,50 0/0 de chlore alors que la théorie exige 34,80 pour $CH^3CONHC^6H^3Cl^2$.

2° *Chlorométanitraniline.* — A un mélange de 10 gr. de métanitraniline dans 200 cc. d'acide chlorhydrique, j'ai ajouté 150 cc. d'eau oxygénée, en trois fois, par portions de 50 cc., à un jour d'intervalle. La métanitraniline qui est assez difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, se dissout mieux lorsqu'on ajoute l'eau oxygénée. Dès le début de l'expérience, il se dépose un précipité cristallin jaune, qui augmente peu à peu.

Recueilli au bout de 4 jours, lavé et séché, il pesait 9gr,20 et fondait à + 62-63°.

Repris par l'eau distillée bouillante, il cristallise par refroidissement et le point de fusion est de + 79-80°.

Le dosage du chlore indique qu'il s'est formé un dérivé dichloré, ce qui n'a rien de surprenant étant donnée la quantité d'eau oxygénée mise en œuvre. Je n'ai pu l'identifier avec les dérivés chlorés de la métraniline signalés dans les ouvrages que j'ai consultés.

Dosage du chlore. — Matière, 0,24; NO^3Ag $n/10$, 23,5; Cl correspondant, 0,0834 ; Cl 0/0, 34,75; Cl 0/0 calculé pour $C^6H^3Cl^2NO^2NH^2$, 34,30.

A noter que la 3.5–dichloro-2-nitraniline fond à 79°.

3° *Dichloroparanitraniline.* — J'avais obtenu, dans une première série de recherches, à l'aide de l'eau oxygénée chirurgicale et de l'acide chlorhydrique réagissant sur la paranitraniline, la 2-chloro-4-nitraniline avec un rendement sensiblement théorique. J'ai essayé de préparer un dérivé dichloré en me servant comme agent d'oxydation d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 0/0.

J'ai fait réagir sur 5 gr. de paranitraniline, 50 cc. d'acide chlorhydrique et 4 cc de perhydrol. La réaction est exothermique, la température s'élève à 60°, il se dégage du chlore, tout se dissout, puis le mélange se prend en masse.

Après lavage jusqu'à disparition de toute réaction acide (lavage qui est le même pour tous les produits cités) après dessiccation, le corps isolé pesait 4gr,50 et fondait à + 185°.

Dans l'espoir de substituer trois atomes de chlore, j'ai fait le mélange ci-après : 5 gr. d'amine nitrée, 50 cc. d'acide chlorhydrique et 8 cc. de perhydrol. La réaction est très vive ; il s'est dégagé du chlore en abondance et le tout s'est solidifié.

J'ai récolté de la sorte 5g,50 de produit fondant à + 186-187°.

Or la dichloro-2.6-paranitraniline fond à + 188° (Wurtz, suppl., p. 119).

C'est bien ce corps que j'ai préparé, comme le démontrent les points de fusion observés et les *dosages de chlore.*

N° 1. — Matière, 0.16 ; NO^3Ag $n/10$, 15.25 ; Cl correspondant, 0,05413 ; Cl 0/0, 33.81 ; Cl 0/0 calculé pour $C^6H^2Cl^2NO^2NH^2$, 34,3.

N° 2. — Matière, 0,24 ; NO^3Ag $n/10$, 22,9 ; Cl correspondant, 0,08129 ; Cl 0/0, 33,9 ; Cl 0/0 calculé pour $C^6H^2Cl^2NO^2NH^2$, 34,3.

J'ai donc préparé ici, pur de premier jet, un dérivé dichloré, avec un rendement d'environ 74 0/0.

4° *Chlorodinitraniline.* — J'ai utilisé la dinitraniline-1.2.4 dont 5 gr. ont été traités par 50 cc. d'acide chlorhydrique et 25 cc. d'eau oxygénée. La dissolution n'est pas complète, mais la chloruration se poursuit bien pourvu que l'on agite de temps en temps.

Le lendemain le précipité recueilli, lavé et séché pesait 4gr,50 et fondait à + 131-132°.

Le *dosage du chlore* a donné les chiffres suivants : Matière, 0,24 ; NO^3Ag $n/10$, 10,2 ; Cl correspondant, 0,03621 ; Cl 0/0, 15,08 ; Cl 0/0 calculé pour $C^6H^2(NO^2)^2NH^2Cl$, 16,32.

Je n'ai pas trouvé de corps semblable signalé dans les auteurs classiques.

5° *Chloroisatine.* — J'ai traité 2 gr. d'isatine par 25 cc. d'acide chlorhydrique et 1 cc. de perhydrol. Le mélange chauffe, l'isatine ne se dissout pas entièrement, mais bientôt tout se prend en une masse jaune orangé en même temps qu'il se dégage du chlore.

Après lavage et dessiccation, j'ai recueilli 1gr,66 de produit fusible à + 225°. Or, la chloroisatine fond à + 248°.

J'ai donc obtenu un monochloré impur comme le prouvent les dosages de chlore ci-après :

Matière, 0,28 et 0.256 ; NO^3Ag $n/10$, 13,5 et 12,4 ; Cl correspondant, 0,0479 et 0,04402 ; Cl 0/0, 17,11 et 17,2 ; Cl 0/0 calculé pour $ClC^6H^3<^{CO}_{N}>COH$, 19,55.

Le chlore s'est bien substitué dans le noyau benzénique, car le corps donne dans l'éther une solution orangée et non pas bleue comme celle du chlorure isatique $C^6H^4<^{CO}_{N}>C.Cl$ qui, d'autre part, fond vers + 180°.

6° *Chloroacétylorthotoluidine.* — L'acétyltoluidine utilisée a été préparée par réaction de l'anhydrique acétique sur la toluidine. Le corps obtenu, bien cristallisé, lavé et séché, fondait à 110-111°, soit le point de fusion théorique.

4gr,50 ont été dissous dans 50 cc. d'acide chlorhydrique et 25 cc. d'eau oxygénée. Après 12 heures de contact, il s'est formé par addition d'eau distillée, un précipité cristallin blanc, pesant 1gr,80 après lavage et dessiccation.

Le point de fusion situé à + 138° est voisin de celui de la 5-chloro-orthotoluidine acétylée qui fond à + 140°.

Le dosage du chlore a donné les chiffres ci-dessous :

Matière, 0,28 ; NO^3Ag $n/10$, 15,2 ; Cl correspondant, 0,0539 ; Cl 0/0, 19,25 ; Cl 0/0 calculé pour $CH^3CONHC^6H^3<^{CH^3}_{Cl}$, 20,9.

Comme pour la chloroacétanilide, le rendement est très faible, mais le produit est presque pur de premier jet.

7° *Chloronitrotoluidine.* — 5 gr. de nitrotoluidine-1.2.5 ont été pulvérisés et mis en contact avec 50 cc. d'acide chlorhydrique et 50 cc. d'eau oxygénée. Il y a prise en masse, et la couleur du mélange rappelle celle de l'iodure de plomb. Le rendement s'est élevé à 4gr,75 et le point de fusion trouvé fut de + 161-162°. D'après Beilstein et Wurtz, la 3-chloro-5-nitro-orthotoluidine fond à + 168°.

J'avais donc un chloré impur, et c'est ce que démontre le dosage du chlore.

Matière, 0,28 ; NO^3Ag $n/10$, 13,1 ; Cl correspondant, 0,0465 ; Cl 0/0, 16,60 ; Cl calculé pour $C^6H^2NH^2CH^3NO^2Cl$, 19,03.

A la suite de lavages, d'abord à l'eau bouillante contenant 1 0/0 d'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure, le point de fusion s'est élevé à + 168°. Ce corps purifié a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Matière, 0,256 ; NO^3Ag $n/10$, 13 ; Cl correspondant, 0,04615 ; Cl 0/0, 18,02.

8° *Chlorophénacétine.* — Un premier essai a donné un dérivé chloré fondant à + 110-112°, mais très impur puisqu'il ne contenait que 12 0/0 de chlore alors que le chiffre théorique calculé pour $C^{10}H^{12}ClNO^2$ est de 16,62.

Dans une deuxième expérience, j'ai mis en œuvre 10 gr. de phénacétine, 100 cc. d'acide chlorhydrique et 100 cc. d'eau oxygénée. On n'obtient point une solution, mais la chloruration s'opère bien, surtout si l'on agite. Après un contact de deux jours, j'ai recueilli un corps blanc fusible à 119-120° et pesant 10gr,20.

Voici le pourcentage de chlore trouvé à l'analyse :

Matière, 0,24; NO^3Ag *n*/10, 9,7; Cl correspondant, 0,03443; Cl 0/0, 14,34; Cl 0/0 calculé, 16,62.

Une purification par lavage à l'eau bouillante fait monter le point de fusion à + 123-124°, et on obtient un taux de chlore légèrement supérieur à la théorie.

Matière, 0,36; NO^3Ag *n*/10, 17,2; Cl correspondant, 0,06106; Cl 0/0, 16,96.

B. — *Bromuration.*

Mes essais de bromuration sont limités aux deux dérivés de l'orthotoluidine : l'acétyltoluidine et la nitrotoluidine-1.2.5.

La bromuration, comme je l'avais remarqué dans un travail antérieur, donne non seulement des rendements meilleurs, mais exige de moindres quantités d'hydracide et d'eau oxygénée. En effet, si l'on utilisait des quantités aussi fortes de réactifs que pour la chloruration, il y aurait de grosses quantités de brome inutilisées; aussi les proportions doivent être calculées de façon à en avoir un léger excès. Il n'est pas nécessaire d'obtenir une solution parfaite, l'amine en suspension se bromant facilement.

1° *Bromoacétyltoluidine.* — L'acide bromhydrique employé titrait 99 0/0 de HBr, l'eau oxygénée restant la même que précédemment.

J'ai traité 5 gr. d'acétyltoluidine pulvérisée par 6 cc. d'acide bromhydrique et 30 cc. d'eau oxygénée. Il n'y a pas de dégagement de brome, le tout se prend en masse. Recueilli le lendemain, lavé et séché, le produit pesait 5gr,50, soit un rendement de 71,9 0/0 et fondait à + 156°. Or, la 5-bromo-acétylorthotoluidine fond à + 157° (Beilstein).

Il s'est donc formé un dérivé monobromé, ce qui est confirmé par le dosage du brome.

Matière, 0,256; NO^3Ag *n*/10, 11; Br correspondant, 0,088; Br 0/0, 34,3; Br calculé pour $CH^3CONHC^6H^3CH^3Br$, 35.

2. *Bromonitrotoluidine.* — En traitant de la même façon que plus haut 4gr,50 de nitrotoluidine-1.2.5 par 3 cc. d'acide bromhydrique et 20 cc. d'eau oxygénée, on obtient 5gr,45 de produit brut, fondant à + 150° et renfermant 22,5 0/0 de brome. Un premier lavage à l'eau acidulée par 1 0/0 d'HBr puis à l'eau pure et chaude donne un corps fusible à + 175-176° contenant 29,3 0/0 de brome.

Une deuxième opération conduit au produit pur. Le point de usion atteint, en effet, + 179°; or, le point de fusion de la 3-bromo-

5-nitrotoluidine est de +180°. C'est bien ce dérivé que j'ai obtenu comme le démontre au surplus le dosage du brome.

Matière, 0,32; NO^3Ag $n/10$, 13,5; Br correspondant, 0,108; Br 0/0, 33,75; Br calculé pour $BrC^6H^3NO^2NH^2CH^3$, 34,62.

Comme conclusions, il me semble possible d'affirmer que l'eau oxygénée peut remplacer, dans certains cas, les oxydants plus violents tels que le chlorate de potasse ou le bromate de potasse, pour obtenir aux dépens des acides chlorhydrique et bromhydrique soit du chlore ou du brome naissants. La réaction est très régulière et se poursuit sans surveillance ; elle m'a donné des résultats surtout pour l'halogénation des amines nitrées ou acétylées. Des recherches ultérieures me permettront sans doute d'étendre la méthode à d'autres corps à fonctions différentes.

(Travail subventionné par la Chambre de Commerce de Lyon.)

N° 145. — Sur une nouvelle forme de la fenchonoxime ; caractérisation de la fenchone en présence de camphre; par M. Marcel DELÉPINE.

(9.8.1924.)

La réaction de Bouchardat et Lafont, qui fera l'objet d'un mémoire ultérieur, conduisant à des mélanges de fenchols et de bornéols très difficiles à séparer, il était indiqué de chercher à caractériser ces alcools par leurs cétones, camphre et fenchone, sans s'astreindre à leur séparation complète; la caractérisation de la fenchone en présence de camphre, offrait un intérêt particulier pour l'étude en question (1). Le problème inverse a été souvent résolu; par exemple, si l'on prépare la semi-carbazone d'une fenchone contenant du camphre, c'est la semi-carbazone du camphre qu'on récolte la première, car elle se forme beaucoup plus vite, en 2 ou 3 jours à froid, tandis qu'il faut 2 ou 3 semaines pour avoir celle de la fenchone.

J'ai surtout envisagé la caractérisation par les oximes. Pour faciliter la compréhension des expériences suivantes, voici quelques constantes importantes connues de la fenchone et du camphre supposés tous deux dextrogyres, ainsi que de leurs oximes :

Camphre... F. à 175°; $[\alpha]_D = +44°$ (en alcool, variable).
Camphoroxime. F. à 118°; $[\alpha]_D = -41°,4$ (alcool).
Fenchone... F. à 8°; $[\alpha]_D = +62°,9$ (liq.); 69°,5 (alcool) (2).
Fenchonoxime. F. à 165°; $[\alpha]_D = +47°$ (alcool).

(1) Une note résumée a été publiée aux *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1721. — Depuis, M. Haller et Mme Ramart ont envisagé aussi la séparation du camphre et de la fenchone dans le camphre industriel préparé à partir des acides organiques et du pinène (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **35**, p. 928).

(2) On trouvera des chiffres un peu différents dans les ouvrages. Les valeurs indiquées ici sont celles observées sur deux échantillons, droit et gauche, laissés par Bouchardat. Après avoir donné divers chiffres, O. Wallach a indiqué finalement 62°,8 (liq.) et 68°,4 (à 13°,7 0/0 dans l'alcool). [Note in *Ann. der Chem.*, 1908, t. **362**, p. 174.]

La fenchonoxime dévie la lumière polarisée dans le même sens que la fenchone, tandis que la camphoroxime dévie en sens inverse du camphre.

Ayant choisi parmi les procédés de préparation de la fenchonoxime celui de Rimini (1), je fus très surpris d'obtenir une oxime d'activité optique de beaucoup supérieure à 47°. Voici ce procédé :

On chauffe à reflux au B.-M., avec précaution au début, 70 gr. de fenchone, 300 gr. d'alcool, 140 gr. de soude en bâtons et 50 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine ; après 2 heures, on ajoute encore 25 gr. de sel d'hydroxylamine, puis après 2 autres heures, de nouveau 25 gr. du même sel, et on continue de chauffer encore 2 heures. On chasse ensuite le plus possible d'alcool et récolte l'oxime. Le rendement est presque quantitatif et il est superflu de neutraliser l'alcali.

Dans mes expériences, j'ai ajouté le chlorhydrate d'hydroxylanine par quart toutes les 3 heures et continué le chauffage pendant 6 heures après la dernière addition. Sans chasser l'alcool, j'ai étendu la masse de 1200 cc. d'eau, pour les doses indiquées plus haut ; la fenchonoxime se précipite rapidement en aiguilles incolores qu'on essore et lave à l'eau pour la débarrasser des sels imprégnants ; le rendement est excellent, mais il reste encore des traces de fenchone non combinée.

Pour purifier la fenchonoxime, on la dissout dans 4 p. d'alcool à 95°, filtre s'il y a lieu, et la reprécipite par addition de 12 p. d'eau. On obtient ainsi de belles aiguilles incolores, d'odeur rappelant la camphoroxime, ayant un pouvoir rotatoire de beaucoup plus élevé que 47°. Avec les deux fenchones *d* et *l*, ayant $[\alpha]_D = \pm 69°,5$ (pour $12^{gr},50$ dans 100 cc. d'alcool absolu), j'ai obtenu deux fenchonoximes *d* et *l*, ayant $[\alpha]_D = \pm 129°,3$ (en sol. dans l'alc. abs. à 2-4 gr. en 100 cc.). Leur point de fusion est seulement de 123°, alors que celui des fenchonoximes connues est de 165°. Elles sont beaucoup plus solubles dans l'alcool absolu, et dans les autres solvants ; elles s'en séparent inaltérées, si l'on ne chauffe pas. Leur racémique fond à 129° ; il est moins soluble que ses constituants dans l'alcool et se sépare directement par mélange de solutions alcooliques saturées ; il cristallise en aiguilles.

Le pouvoir rotatoire dans le chloroforme est plus élevé que dans l'alcool ; cela a lieu d'ailleurs aussi pour l'ancienne forme de fenchonoxime. On trouve : $[\alpha]_D$ chlorof., ancienne forme, $\pm 65°$ (au lieu de 47° dans l'alcool) et pour la nouvelle forme, $[\alpha]_D$ chlorof. $\pm 149°$, au lieu de $\pm 129°,3$.

Pour distinguer les deux espèces d'oximes, le plus simple est d'appeler les anciennes formes fusibles à 165°, *d*- ou *l*-fenchonoximes α et les nouvelles, *d*- ou *l*-fenchonoximes β. L'appellation isofenchonoxime ne conviendrait pas ; elle est déjà utilisée pour les amides cycliques provenant de l'isomérisation de la fenchonoxime. Pour plus de commodité je ne parlerai que de l'oxime au singulier, ce qui se dit de la droite s'appliquant à la gauche et vraisemblablement à leur racémique.

(1) E. Rimini, *Gazz. chim. ital.*, 1896, t. **26**, (II), p. 502.

L'oxime β est transformable en α par simple chauffage. Si elle est impure (présence de sels, d'alcali, de traces d'acides etc.), tantôt on peut la porter jusqu'à 170° sans l'isomériser, tantôt elle se transforme assez vite pour qu'on n'observe pas le point de fusion de 123° et seulement celui de 160° environ. Pure et portée à 170-180°, juste le temps d'atteindre cette température, elle se transforme en oxime α, beaucoup moins soluble, fusible à 165., avec $[\alpha] = \pm 47°$; il est toutefois bon de faire durer le chauffage à 180° environ 5 min.

Il est infiniment probable que les divergences de propriétés de la fenchonoxime que l'on relève au début entre divers auteurs, proviennent de ce qu'ils obtinrent de l'oxime α souillée de β. Ainsi Wallach décrivit une première fois (1) la *d*-fenchonoxime comme fondant à 148-149°; une deuxième fois (2), comme fondant à 164-165°; avec $[\alpha]_D = + 66°$; plus tard, il a trouvé — 48° (3), puis — 47°,1 (4) pour la fenchonoxime gauche. Rimini *(loc. cit.)*, indique le seul point de fusion de 165°, sans donner la valeur du pouvoir rotatoire.

En répétant deux des préparations indiquées par Wallach, j'ai fait les observations suivantes :

En opérant à froid (*Ann. Chem.*, t. **272**, p. 174), j'ai obtenu en faible rendement une *l*-oxime ayant $[\alpha]_D = -96°$, donc très riche en la forme β. En opérant à chaud exactement comme il est indiqué, *Ann. Chem.*, t. **263**, p. 129 (cétone 100, alcool 100, chlorhydrate d'hydroxyl. 80, eau 80, potasse 1 : 1, 100), j'ai obtenu deux cristallisations successives avec $[\alpha]_D = -47°$; en précipitant les eaux-mères par l'eau, j'ai eu de l'oxime avec $[\alpha] = -79°$; l'oxime α était donc ici en quantité très prédominante. Le liquide, après la réaction, était neutre à la phtaléine (donc exempt de potasse libre) et alcalin à l'hélianthine (hydroxylamine libre). La préparation diffère donc bien de celle de Rimini par l'absence d'une forte alcalinité.

L'obtention de deux oximes ayant des pouvoirs rotatoires différents, n'a rien de surprenant, un grand nombre de cétones ayant la propriété de donner deux oximes différentes. Toutefois, les exemples relatifs à des substances actives sont relativement peu nombreux. En 1904, par exemple, Wallach publiait tout un article sur la méthylcyclohexanone-oxime dont les deux formes n'avaient pu être observées que par transformation en dérivés benzoylés différents; c'était le premier exemple connu (5) d'oximes d'activité optique différente, l'orientation de l'oxhydrile de l'oxyammoniaque agissant comme facteur d'asymétrie. Depuis, on a certainement décrit d'autres cas dans lesquels on peut isoler les deux oximes elles-mêmes : un exemple est présenté par les acides pinoniques actifs.

Quelques expériences ont été effectuées pour déterminer certaines conditions de transformation de la fenchonoxime β en fen-

(1) O. Wallach, *Ann der Chem.*, 1890, t. 259, p. 327.
(2) O. Wallach, *Ann. der Chem.*, 1891, t. 263, p. 129.
(3) O. Wallach, *Ann. der Chem.*, 1893, t. 272, p. 99.
(4) *Ibid.*, 1908, t. 362, p. 199.
(5) O. Wallach, *Ann. der Chem.*, 1904, t. 332, p. 337.

chonoxime α. La forme β solide est stable; les échantillons bruts ou purifiés préparés en mars 1923 avaient conservé leur activité optique après un an; il est évident que la concentration considérable en alcali utilisée dans la préparation même est la cause de la production de la forme β: toutefois, si on cherche à transformer la forme α en forme β par chauffage avec la soude alcoolique, on ne réussit pas. Par contre, la forme β en solution alcoolique se transforme en l'espace de quelques mois en forme α: si l'on est parti d'une solution de β concentrée, à 1/5-1/10, elle dépose peu à peu des cristaux d'α, pendant que son pouvoir rotatoire diminue considérablement.

Si l'on chauffe, on active la transformation et il arrive que l'évaporation à sec suffise; en présence d'acide acétique (1/20) ou d'acide chlorhydrique (1/20), il suffit d'un quart d'heure au bain-marie pour qu'une solution à 1/5 de forme β qui n'était pas saturée, dépose après refroidissement des cristaux moins solubles de la forme α, plus ou moins souillés de la forme β.

La transformation a lieu aussi à froid, mais il faut plusieurs mois ($[\alpha]_D = 169°$, le 1er juin 1923; 87°, le 29 juin; 49°, le 25 septembre en présence d'acide chlorhydrique).

L'action de l'acide chlorhydrique n'est pas apparemment aussi intense qu'on pourrait s'y attendre, par suite de la formation d'un sel dont l'existence est attestée par une augmentation considérable du pouvoir rotatoire. Si on ajoute des quantités progressives d'acide chlorhydrique à une solution de fenchonoxime β dans l'alcool absolu, le pouvoir rotatoire croît jusqu'à un maximum qui est atteint lorsque, par exemple, on ajoute 1 cc. d'acide à 19 cc. d'alcool absolu contenant 1 gr. d'oxime : $[\alpha]_D$ passe de 129°,3 à 179-170°; l'augmentation est bien due à l'acide, car si on met seulement 1 cc. d'eau au lieu d'uu acide, le pouvoir rotatoire n'augmente que de quelques degrés (132°); l'acide acétique ne provoque que de faibles augmentations également.

La lenteur relative de la transformation de la forme β en forme α, en milieu acide comporte une conséquence heureuse. On peut dissoudre la fenchonoxime β dans un acide dilué et l'en reprécipiter inaltérée par une base (ammoniaque, soude), si on opère dans les temps ordinaires d'une filtration, d'un essorage. C'est ainsi qu'on peut purifier une fenchonoxime encore souillée de fenchone (par suite d'une oximation incomplète), en l'agitant énergiquement avec un exès d'acide au dixième, en filtrant sur un papier mouillé et précipitant l'oxime β comme on le ferait d'une base très peu soluble.

Combinaisons benzoylées et carbanilées. — La nouvelle fenchonoxime conserve son individualité si on la fait entrer en combinaison. Je n'ai étudié, à cet égard, que les benzoyl- et carbanilfenchonoximes. Il y a pour chaque fenchone deux benzoyl et deux carbanilfenchonoximes, α et β. Les α non connues ont été préparées à cette occasion.

Les dérivés benzoylés s'obtiennent en mêlant 5 gr. de fenchonoxime (*d* ou *l*, α ou β) avec 35 cc. de soude à 10 0/0 et en ajoutant peu à peu avec forte agitation 7gr,5 de chlorure de benzoyle: la réaction se produit avec léger échauffement. La masse obtenue est

écrasée, essorée, lavée à l'eau et recristallisée dans l'alcool ou l'éther. On a de gros prismes (orthorhombiques) avec la fenchonoxime β.

Les carbanilfenchonoximes s'obtiennent très rapidement par addition de la quantité calculée d'isocyanate de phényle aux oximes dissoutes dans le benzène (4 p.); elles cristallisent bientôt; l'eau-mère évaporée en fournit encore. On fait recristalliser dans l'alcool; elles se présentent toutes en aiguilles.

En mêlant des solutions contenant poids égaux des différentes combinaisons, on obtient leurs racémiques. Le tableau ci-dessous rassemble les propriétés des 12 combinaisons obtenues :

		P. F.	$[\alpha]_D$
Benzoylfenchonoxime	α	79°	± 29°
—	β	123	± 120
—	α rac......	77	—
—	β rac......	111,5	—
Carbanilfenchonoxime	α	140°	± 55,5
—	β	127-128°	± 116
—	α rac......	128°	—
—	β rac......	107,5	—

Caractérisation de fenchone en présence du camphre. — Dans les conditions ordinaires, les bornéols et fenchols susceptibles de prendre naissance côte à côte engendrent des cétones du même signe optique, mais tandis qu'une fenchone droite donne deux oximes droites (α ou β), un camphre droit engendre une oxime gauche.

La connaissance de l'oxime β de la fenchone accentue les écarts des pouvoirs rotatoires entre les oximes de camphre et de la fenchone. On peut, il est vrai, caractériser la fenchonoxime α en présence de la camphoroxime en dissolvant le mélange dans 5 à 7 fois son poids d'alcool bouillant; par refroidissement, la fenchonoxime α beaucoup moins soluble cristallise la première: avec 2 gr. de chaque oxime, j'ai ainsi obtenu 1 gr. de fenchonoxime α avec $[\alpha]_D = +45°$; des eaux-mères additionnées de 2 gr. de potasse et de 2 volumes d'eau, on a eu un nouveau précipité ayant $[\alpha]_D = +47°$; la liqueur alcaline neutralisée par l'acide acétique a fourni de la camphoroxime, ayant $[\alpha]_D = -40°$. La deuxième séparation est basée sur le caractère relativement acide de la camphoroxime, aisément soluble dans les alcalis, à l'encontre de la fenchonoxime α.

Mais on peut aussi utiliser la formation de la fenchonoxime β. Pour le vérifier, j'ai soumis à l'oximation dans les conditions indiquées par Rimini, les mélanges suivants :

	I	II	III		IV
	gr	gr	gr		gr
Fenchone *d*	11	10	3	Fenchone *l*	7
Camphre *d*	3	4	11	Camphre *d*	7

Lors de l'addition d'eau (4 vol.) après la réaction, on a obtenu un précipité d'oximes imprégnées de fenchone dans le cas des mélanges riches en fenchone; on a agité ces oximes avec l'acide chlorhy-

drique à 1/10 et on a précipité par l'ammoniaque. La camphoroxime restée surtout en solution dans la liqueur sodique a été précipitée par l'acide acétique ajouté jusqu'à acidité légère à la phtaléine. On a obtenu dès la première séparation :

		I	II	III	IV
Oxime sép. par l'eau, etc..	$[\alpha]_D =$	+ 115°	+ 113°	— 13°	— 99°
— par l'ac. acét..		— 29	— 34,5	— 34,5	— 43

On voit nettement que lorsque la proportion de fenchone est élevée, on a une fenchonoxime β déjà très riche et que la camphoroxime se révèle tout de suite par son pouvoir rotatoire gauche, affaibli dans le cas de la fenchone *d*, renforcé dans le cas de la fenchone *l*. Une recristallisation de la camphoroxime la fournit presque pure.

On peut d'ailleurs reprendre chaque substance par une quantité suffisante d'alcool (6-7 cc. pour 1 gr.), en filtrant s'il y a lieu, ajoutant poids égal de soude et diluant dans 8 à 10 volumes d'eau; la fenchonoxime β se précipite; la camphoroxime retenue par l'alcali peut être séparée, à son tour, par l'acide acétique.

Ainsi, dans le cas le plus défavorable des expériences ci-dessus, l'ex. III, les 8gr,50 de fenchonoxime ayant $[\alpha]_D = -13°$, ont donné 1gr,45 de fenchonoxime ayant $[\alpha] = + 81°$; ceux-ci par un nouveau traitement ont passé à $[\alpha]_D = + 114°$. De même la fenchonoxime lévogyre de l'ex. IV a donné $[\alpha]_D = -120°$ après purification.

Il est évident que ces expériences conduisent à une caractérisation nette de la fenchone en présence de camphre. Si le pouvoir rotatoire n'est pas de $\pm 129°$, cela peut tenir à ce que les traitements engendrent un peu de fenchonoxime α.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 146. — Dosage du manganèse dans les produits métallurgiques, par M. L. BERTIAUX.

(11.7.1924.)

Les méthodes préconisées jusqu'à ce jour pour le dosage du manganèse à l'état d'acide permanganique, qui sont toutes des modifications plus ou moins heureuses de la méthode de Procter Smith (1), laissent encore fort à désirer au point de vue de l'exactitude.

Le principe de toutes ces méthodes est le suivant :

Si à une solution d'un sel manganeux, à acide minéral ne donnant pas de précipité avec NO^3Ag, on ajoute du persulfate d'ammoniaque et qu'on chauffe en présence d'un catalyseur (nitrate ou sulfate d'argent), tout le manganèse passe à l'état d'acide permanganique, lequel est dosé au moyen d'une solution d'acide arsénieux.

Ces méthodes ne permettent l'oxydation que de très petites

(1) *Chem. News* (1904), t. 90, p. 237.

quantités de manganèse; cependant, deux méthodes récentes, dues l'une à MM. E. Eder et H. Eder (1) et l'autre à M. Mathevet (2), permettent l'oxydation et le passage à l'état permanganique de quantités relativement importantes de manganèse; les auteurs arrivent à ce résultat grâce à l'emploi de l'acide phosphorique.

Une erreur fondamentale empêche toutes ces méthodes de donner des résultats exacts. Elles opèrent la transformation en présence d'acides fortement dissociés (SO^4H^2 ou NO^3H, ou encore ces deux acides associés). Ou bien la durée du chauffage n'est pas suffisante pour éliminer complètement l'excès de persulfate d'ammoniaque, on bien les acides forts provoquent la décomposition d'une partie de l'acide permanganique formé.

Ces acides sont parfois ajoutés, il est vrai, en très petite quantité, mais, même dans ces conditions, il y a décomposition d'une partie de l'acide permanganique.

Pour décomposer l'excès de persulfate d'ammoniaque, on fait généralement bouillir la solution permanganique pendant une min.; MM. E. et H. Eder (2) recommandent de faire bouillir de 3 à 5 min., jusqu'à diminution notable du dégagement d'oxygène.

Nous avons recherché, en étudiant l'action de chacun des réactifs introduits, une méthode qui soit à l'abri des critiques que nous venons de formuler.

Catalyseur.

Le catalyseur employé est un sel d'argent : le nitrate, le sulfate, ou le phosphate d'argent; le nitrate d'argent ainsi que le sulfate d'argent peuvent être employés à la condition de neutraliser par l'ammoniaque, l'acide combiné à l'argent.

La quantité d'argent à employer dépend de la quantité de manganèse à oxyder; $0^{gr},10$ d'argent suffisent pour des quantités de manganèse égales ou inférieures à $0^{gr},1$. Avec un gr. d'argent nous avons pu oxyder et faire passer à l'état permanganique, $2^{gr},5$ de manganèse.

Si la quantité d'argent en présence n'est pas suffisante, l'oxydation n'est plus assez rapide, le persulfate d'ammoniaque est détruit avant l'oxydation totale du manganèse et il se forme un précipité d'oxyde ou de phosphate de manganèse qui échappe au dosage.

On peut, dans certains cas, redissoudre ce précipité en rajoutant du persulfate d'ammoniaque à la solution, mais alors on n'arrive pas à éliminer facilement le persulfate d'ammoniaque en excès, même après 15 minutes d'ébullition.

Le sel d'argent n'agit pas seulement sur le sel manganeux pour y fixer l'oxygène du persulfate d'ammoniaque, mais il aide à la décomposition de l'excès de réactif.

Pour toutes ces raisons, l'oxydation du manganèse doit être rapide. On y arrive en forçant les quantités d'argent et de persulfate d'ammoniaque.

(1) *Chem. Zeit.* (1922), p. 1085.
(2) *Annales de chimie analytique*, du 15 avril 1923.

Acidité.

Nous attaquons généralement 1 gr. d'échantillon par un mélange constitué par 5 cc. NO^3H à 36° Bé, $2^{cc},5$ d'acide sulfurique à 66° Bé et $12^{cc},5$ d'eau (1). Comme ces acides fortement dissociés décomposeraient en partie l'acide permanganique à l'ébullition, nous éliminons ces acides forts (SO^4H^2 et NO^3H) libres ou combinés au métal à analyser et à l'argent, en les faisant passer à l'état de sels ammoniacaux ; nous évitons ainsi leur action de décomposition sur le composé permanganique.

Phosphate d'ammoniaque.

Pour éviter les pertes de temps occasionnées par la neutralisation des acides forts (2) par l'ammoniaque ou, mieux encore, le carbonate d'ammoniaque, nous ajoutons à la solution manganeuse une quantité suffisante de phosphate d'ammoniaque en solution ; les acides nitrique et sulfurique sont neutralisés par l'ammoniaque de ce sel et l'acide phosphorique est mis en liberté.

La quantité de phosphate d'ammoniaque ajoutée doit être suffisante pour faire passer à l'état de sulfate d'ammoniaque, l'acide sulfurique provenant de la décomposition du persulfate d'ammoniaque, lequel n'est pas en quantité négligeable.

En effet :
$$S^2O^8(NH^4)^2 = SO^4(NH^4)^2 + SO^3 + O$$
$$SO^3 + PO^4H(NH^4)^2 + H^2O = SO^4(NH^4)^2 + PO^4H^3$$

1 gr. de persulfate d'ammoniaque peut mettre en liberté $0^g,43$ de PO^4H^3 ; il nécessite pour cela $0^{gr},58$ de phosphate d'ammoniaque.

Les réactions des acides nitrique et sulfurique sur le phosphate d'ammoniaque sont les suivantes :

$$2NO^3H + PO^4H(NH^4)^2 = 2NO^3NH^4 + PO^4H^3$$

126 gr. NO^3H nécessitent 132 gr. de $PO^4H(NH^4)^2$ et donnent 98 gr. de PO^4H^3 libre.

Soit pour 5 cc. NO^3H à 36° Bé c' à $3^{gr},5$ de NO^3H : $3^{gr},67$ de $PO^4H(NH^4)^2$ qui donnent $2^{gr},722$ de PO^4H^3 libre :

$$SO^4H^2 + PO^4H(NH^4)^2 = SO^4(NH^4)^2 + PO^4H^3$$

98 gr. de SO^4H^2 nécessitent 132 gr. de $PO^4H(NH^4)^2$ et donnent 98 gr. de PO^4H^3 libre soit pour $2^{cc},5$ de SO^4H^2 à 66° Bé c' à $4^{gr},6$ de SO^4H^2 : $6^g,194$ de $PO^4H(NH^4)^2$ qui donnent $4^{gr},6$ de PO^4H^3 libre.

(1) L'acidité de la solution la plus convenable est d'environ 40 à 50 cc. d'acide phosphorique à 30° Bé, pour un volume de 220-225 cc.

(2) Ces réactifs peuvent être en quantité plus ou moins grande puisqu'on les neutralise par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque ; cependant, dans le cas ou la neutralisation se fait avec le phosphate d'ammoniaque, il ne faut pas dépasser les 3 quantités indiquées.

La quantité de phosphate d'ammoniaque nécessaire sera donc de :

	gr
Pour l'acide nitrique (3gr,5 de NO^3H)	3,67
Pour l'acide sulfurique (4gr,6 de SO^4H^2) ...	6,194
Pour le persulfate d'ammoniaque (6gr,25 de persulfate d'ammoniaque)	3,625 (1)
Soit au total................	13,489

Soit encore 70 cc. de la solution de phosphate d'ammoniaque à 20 0/0. Cette quantité de phosphate d'ammoniaque en réagissant sur les acides forts mettra en liberté environ 26 cc. d'acide phosphorique à 30° Bé $d = 1,2624$ (39,7 0/0 de PO^4H^3).

Rôle de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est un acide faible, c'est-à-dire un acide peu dissocié par rapport à SO^4H^2 et NO^3H.

Pour cette raison *il n'agit pas sur le composé permanganique à l'ébullition*, lorsqu'il est suffisamment dilué (tout au moins pour une ébullition de 15 minutes). D'autre part, *l'acide phosphorique possède la propriété de dissoudre les oxydes de manganèse.*

En effet, si l'on traite à chaud de l'oxyde salin de manganèse porphyrisé en présence de PO^4H^3, de NO^3Ag et de $S^2O^8Am^2$, la solution prend la teinte violet améthyste de l'acide permanganique ; il en est de même avec le bioxyde de manganèse.

Si on électrolyse une solution nitro-sulfurique de sel manganeux en présence de l'acide phosphorique, il ne se forme pas de peroxyde de manganèse à l'anode ; la solution passe par toutes les colorations des sels de manganèse plus ou moins oxydés et redevient incolore par suite de la réduction par l'hydrogène dégagé au sein de l'électrolyte.

Cette propriété de l'acide phosphorique est très importante ; si, au cours de l'analyse, des oxydes de manganèse avaient tendance à se former, ils en seraient empêchés, en partie, par ce réactif.

L'acide phosphorique possède encore une propriété plus intéressante que celles déjà signalées ; il joue lui-même, dans une faible mesure, il est vrai, le *rôle de catalyseur.*

En effet, si, à une solution de sel manganeux (ne contenant que quelques milligrammes de manganèse, neutralisée par NH^3 et rendue acide avec un excès de PO^4H^3 (2), on ajoute du persulfate d'ammoniaque et qu'on la porte à ébullition, la solution se colore en violet améthyste.

Si la quantité de manganèse est plus grande, la coloration de la solution devient rouge vineux, parce que la réaction étant plus

(1) Nous indiquons ici la quantité de persulfate d'ammoniaque (6gr,25) nécessaire à l'oxydation de 0gr,1 de Mn ; pour des quantités plus faibles de manganèse, employer 2gr,5 de persulfate d'ammoniaque jusqu'à 0gr,025 de Mn et 3gr,75 de persulfate d'ammoniaque jusqu'à 0gr,05 de Mn.

(2) Sans mettre de sel d'argent en présence.

lente qu'en présence d'argent, le persulfate d'ammoniaque se trouve décomposé avant la fin de la réaction et le manganèse n'est pas complètement oxydé.

Si l'on a soin d'ajouter à nouveau du persulfate d'ammoniaque, on obtient finalement une réaction complète et le composé permanganique formé correspond bien à MnO^4H.

Pour des quantités plus importantes de manganèse on n'arrive plus à faire passer tout le manganèse à l'état permanganique.

Comme nous venons de le voir, l'acide phosphorique n'est pas un catalyseur suffisamment énergique, mais, en présence d'argent, il aide considérablement la réaction. C'est cette propriété de l'acide phosphorique qui permet l'oxydation de quantités considérables de manganèse avec des quantités relativement faibles de sel d'argent.

Grâce à l'acide phosphorique nous pensons *qu'il n'y a plus de limite à la transformation du manganèse à l'état permanganique.*

Pratiquement, étant donnée la précision du dosage de l'acide permanganique par SO^4Fe ou $C^2O^4H^2$, nous ne pensons pas qu'on doive opérer utilement sur une quantité de manganèse supérieure à 0gr,1.

Persulfate d'ammoniaque.

L'addition de persulfate d'ammoniaque à l'ébullition à le défaut d'exiger une quantité importante de ce réactif, lequel se décompose déjà à 80° C (1) et plus rapidement encore à l'ébullition.

Si l'on cesse de chauffer la solution après la dernière addition de persulfate d'ammoniaque, il peut rester une quantité non négligeable de cet oxydant, non décomposé, lequel peut fausser les résultats lors du titrage du composé permanganique. Si l'on opère en présence de quantités importantes de manganèse, en solution phosphorique, la quantité de persulfate d'ammoniaque non décomposé est encore très importante, même après une ébullition de 5 minutes.

D'autre part, si l'on prolonge l'ébullition en présence d'acides forts, il y a légère décomposition du composé permanganique et le résultat de l'analyse est trop faible.

Une partie de manganèse nécessite théoriquement, pour passer à l'état permanganique, 10,4 parties de persulfate d'ammoniaque. Pratiquement, nous ajoutons une quantité de ce réactif 5 à 6 fois plus grande que la quantité théorique.

Nous préférons ajouter le persulfate d'ammoniaque avant de chauffer la solution, pour la raison que nous avons déjà indiquée;

(1) Lorsque la quantité de manganèse est très importante (0gr,05 à 0gr,10) nous recommandons de chauffer lentement jusqu'à ce que le persulfate d'ammoniaque commence à se décomposer; à ce moment provoquer une franche ébullition. Pour favoriser une douce ébullition, il est nécessaire de placer dans le vase un corps poreux n'ayant aucune action sur le composé permanganique (la pierre ponce traitée au préalable par l'acide sulfochromique et bien lavée pour éliminer toute trace de chrome, convient très bien).

l'action de ce réactif s'exerce sur la solution au fur et à mesure que la température s'élève.

Il est même très important de ne pas chauffer trop fortement de façon à ne pas arriver trop vite à l'ébullition.

En présence d'argent, le persulfate d'ammoniaque se décompose plus rapidement et, si la quantité d'argent est suffisante, la décomposition est complète après une ébullition prolongée.

Pour décomposer l'excès de persulfate d'ammoniaque, nous maintenons la solution à l'ébullition pendant 5 minutes, lorsque la quantité de manganèse en présence ne dépasse pas 0gr,1, puis, après avoir lavé les parois intérieures de la fiole avec un jet de pissette, pour faire tomber dans la solution les traces de persulfate qui y seraient encore adhérentes, nous maintenons encore l'ébullition pendant 10 minutes.

Dilution.

La dilution joue un rôle important dans la formation du composé permanganique. Si la dilution est trop faible, même en présence d'acide faible (acide phosphorique), le composé permanganique se décompose et le résultat du dosage est trop faible.

Si, au contraire, la dilution est trop grande, la réaction est trop lente, le manganèse peut n'être pas complètement oxydé ou bien on parvient difficilement à éliminer complètement l'excès de persulfate d'ammoniaque. Nos solutions sont diluées à 200-225 cc. après l'addition de tous les réactifs et avant le chauffage.

Influence des matières organiques.

Il importe, avant l'oxydation par le persulfate d'ammoniaque, d'éliminer toutes les matières organiques que pourrait contenir la solution, ainsi que le carbone graphitique.

Pour éliminer de l'intérieur des vases et de leur couvercle les traces de matières organiques, nous avons soin de les traiter, au préalable, avec de l'acide sulfurique à 66° tenant en dissolution de l'acide chromique : il faut rincer soigneusement ces objets à grande eau, puis à l'eau distillée, pour éliminer toute trace d'acide chromique.

Le carbone graphitique est éliminé par filtration ; le carbone combiné, s'il n'est pas en grande quantité, est détruit pendant l'oxydation en présence du persulfate d'ammoniaque ; il faut avoir soin de chauffer très lentement les solutions à oxyder, de façon à détruire ce carbone combiné par les premières parties d'acide permanganique formées.

Les vases doivent rester couverts jusqu'au titrage du MnO^4H, pour éviter l'influence des poussières réductrices.

Titrage de l'acide permanganique par l'acide arsénieux.

Le titrage se fait généralement avec une solution d'acide arsénieux. L'acide arsénieux n'est pas un réactif très sûr pour titrer des quantités un peu fortes de manganèse, à cause de la coloration jaune brun plus ou moins foncée qu'il laisse dans la liqueur.

Cette coloration *ne paraît pas très gênante* lorsqu'on opère sur

une quantité de manganèse inférieure à 0gr,020; au-dessus de cette quantité de manganèse, il est impossible de voir la fin de la réaction.

D'autre part la réaction entre l'acide arsénieux et l'acide permanganique n'est complète qu'en présence d'une quantité de manganèse égale tout au plus à 0gr,001; au-dessus, le facteur analytique varie avec la quantité de manganèse présente.

La réaction de As^2O^3 sur MnO^4H, à froid, en présence d'un sel d'argent soluble, en solution acide, peut s'écrire de la façon suivante :

$$5As^2O^3 + 6MnO^4H = As^{10}O^{36}Mn^6 + 3H^2O$$

ou :

$$5As^2O^7Mn + MnO + 3H^2O$$

Nous avons pensé un moment qu'il pouvait se former un perarséniate de manganèse, mais nous avons dû abandonner cette hypothèse parce qu'il nous a été impossible de reproduire le sel manganeux de l'acide perarsénique, en partant de l'acide arsénique.

La réaction de l'acide arsénieux sur l'acide permanganique peut encore s'écrire de la façon suivante :

$$5As^2O^3 + 6MnO^4H = 5As^2O^5 + Mn^6O^{11} + 3H^2O$$

Mn^6O^{11} ou $(MnO^2)^5MnO$ est, suivant Carnot, l'oxyde de manganèse qui se forme lorsque, dans une solution acide, on oxyde le manganèse par l'eau oxygénée, que l'on rend la solution alcaline avec l'ammoniaque et que l'on fait bouillir.

Nous avons dit plus haut que lorsqu'on titre MnO^4H avec l'acide arsénieux, la solution prend une coloration jaune qui, pour de fortes quantités de manganèse, est jaune brun foncé.

Nous avons pu reproduire cette coloration jaune en dissolvant le précipité Mn^6O^{11} dans un excès d'acide arsénieux, à froid, en présence d'acide sulfurique; ce composé manganique est décomposé avec le temps par un grand excès d'acide arsénieux. A chaud, la décomposition est plus rapide. C'est donc bien un sel soluble correspondant à Mn^6O^{11} qui se forme lorsqu'on titre, à froid, l'acide permanganique par l'acide arsénieux, même si l'acide arsénieux est en excès (1).

Nous l'avons vérifié de la façon suivante :

Si, après avoir titré une quantité connue d'acide permanganique par l'acide arsénieux, on ajoute dans la solution un petit excès de ce réactif, pour être certain qu'il ne reste plus d'acide permanganique dans la solution, et qu'on ajoute une quantité mesurée d'une solution de sel ferreux (sulfatè ferreux ou sel de Mohr) jusqu'à décoloration complète, on s'aperçoit que la coloration de jaune brun qu'elle était passe au jaune, puis au rose, pour disparaitre avec un excès de réactif.

La réaction peut s'écrire de la façon suivante :

$$As^{10}O^{36}Mn^6 + 10SO^4Fe + 5SO^4H^2$$
$$= As^{10}O^{31}Mn^6 + 5(SO^4)^3Fe^2 + 5H^2O$$

(1) Un petit excès d'acide arsénieux est sans action immédiate sur le composé d'arséniate manganique à froid.

ou bien encore :

$$5\,As^2O^5 + Mn^6O^{11} + 10\,SO^4Fe + 11\,SO^4H^2$$
$$= 5\,As^2O^5 + 5(SO^4)^3Fe^2 + 6\,SO^4Mn + 11\,H^2O$$

10 Fe (559 gr. de Fe) C^t à 6 MnO (330 gr. de Mn)

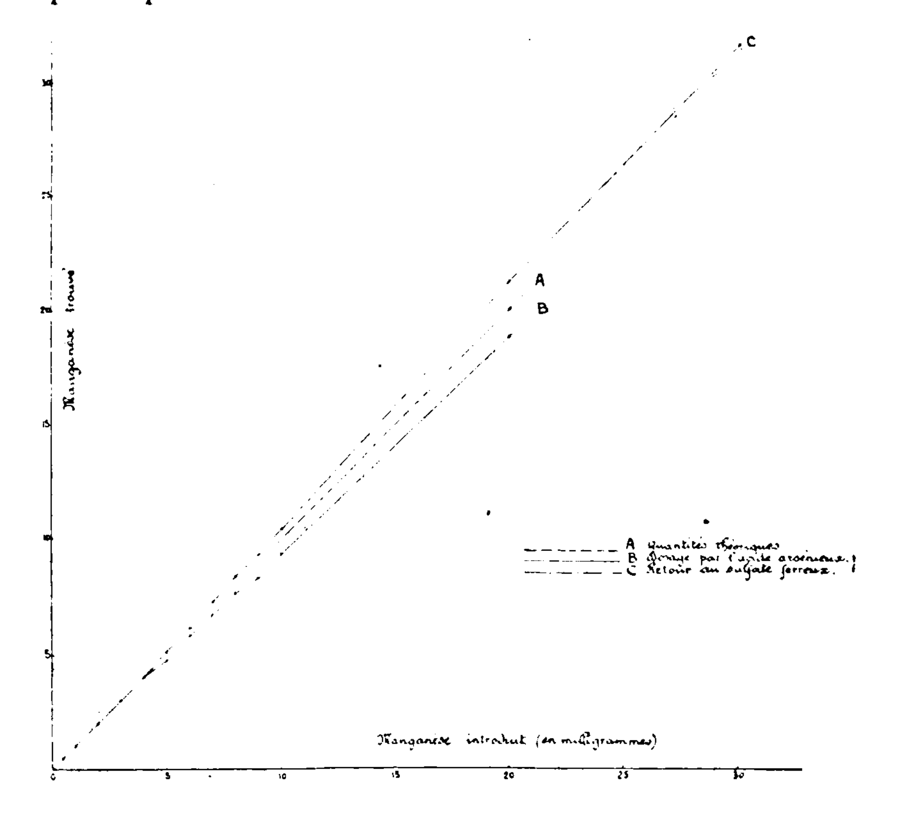
1 gr. de Fe (Ferreux) C^t à $0^{gr},59034$ de Mn

Revenons, maintenant, au titrage du manganèse par l'acide arsénieux. Le facteur théorique à employer pour calculer le manganèse en fonction de l'arsenic est 0,44; il est calculé d'après des formules que nous avons indiquées.

Ce facteur est exact dans la pratique lorsque la quantité de manganèse est égale ou inférieure à $0^{gr},004$; au-dessus, le facteur théorique n'est plus applicable et il est difficile de fixer le facteur pratique sans faire une série d'essais avec des quantités connues de manganèse.

Au delà de $0^{gr},020$ de manganèse, il est impossible de voir la fin de la réaction.

En examinant la courbe B ci-dessous, nous remarquons qu'elle est une droite jusqu'à $0^{gr},004$ de Mn et qu'elle s'infléchit ensuite de plus en plus.



Nous donnons ci-dessous le résultat des essais qui ont servi à établir cette courbe :

N°	Quantité de Manganese introduite		Acide arsénieux nécessaire à la réaction		Manganese trouvé en poids	Facteur analytique calculé avec As^2O^3	Quantité d'acide arsénieux théorique avec facteur 0,44 en cc.	Titrage en retour avec la solution de sulfate ferreux; Mn trouvé	
	en cc.	en poids	en cc.	en poids				en cc. SO^4Fe	en poids
	cc	gr	cc	gr	gr	cc	cc	cc	gr
1	1,25	0,0004942	1,15	0,001148	0,000506	0,4305	1,13	»	»
2	2,5	0,0009884	2,3	0,002295	0,001012	0,4307	2,26	0,8	0,000904
3	5,0	0,0019680	4,5	0,004491	0,001980	0,4382	4,52	1,8	0,002033
4	7,5	0,0029652	6,8	0,006786	0,002992	0,4370	6,78	2,6	0,002937
5	10,0	0,0039536	9,0	0,008982	0,003960	0,4402	9,04	3,4	0,003840
6	12,5	0,0049420	10,8	0,010778	0,004742	0,4586	11,36	4,5	0,005083
7	15,0	0,0059304	13,2	0,013174	0,005808	0,4502	13,57	5,4	0,006099
8	17,5	0,0069188	15,3	0,015269	0,006732	0,4531	15,83	6,4	0,007228
9	20,0	0,0079072	17,4	0,017365	0,007656	0,4554	18,09	7,3	0,008245
10	22,5	0,0088956	18,9	0,018862	0,008316	0,4716	20,35	8,2	0,009262
11	25,0	0,0098840	21,3	0,021158	0,009328	0,4672	22,61	9,15	0,010340
12	50,0	0,0196800	42,6	0,042515	0,018744	0,4629	45,22	18,5	0,020900
13	75,0	0,0296520	68,0	0,067864	Fin	»	67,83	27,6	0,031170
14	100,0	0,0395360	91,0	0,090818	de réaction	»	90,44	37,6	0,042470
15	125,0	0,0494200	120,0	0,119760	Impossible à voir	»	113,05	45,0	0,050830

(1) 1 cc. de la solution de MnO^4K .... { Ct à 0gr,00039533 de Mn. / Ct à 0gr,002009 de fer ferreux.

(2) 1 cc. de la solution d'acide arsénieux ..... { Ct à 0gr,000998 de As. / Ct à 0gr,00043912 de Mn.

(3) 1 cc. de la solution de sulfate ferreux..... { Ct à 0gr,00191333 de fer ferreux. / Ct à 0gr,00112952 de Mn.

Pour faire ces essais, nous nous sommes servi de la méthode que nous préconisons plus loin.

Nous devons faire remarquer que les différences que nous trouvons dans les essais 1 à 5 sont de l'ordre des erreurs de la burette ($0^{cc},05$) et que nous avons fait 4 lectures de burette (2 sur la burette contenant MnO^4K, 2 sur la burette contenant l'acide arsénieux).

La fin de la réaction n'étant pas visible dans les essais 13, 14 et 15, nous avons ajouté l'acide arsénieux en excès.

La fin de la réaction lors du titrage en retour avec SO^4Fe n'était pas très sensible dans les essais 13, 14, 15 parce que les solutions étaient trop diluées ; pour éviter cet inconvénient, nous aurions pu opérer avec des réactifs plus concentrés.

Cette fin de réaction est appréciée à $0^{cc},1$ près, dans les essais 2 à 11.

Si comme nous l'avons dit le facteur 0,44, qui sert à calculer le manganèse en partant de l'arsenic, ne peut s'appliquer au delà de $0^{gr},004$ de manganèse à doser, cela tient à ce que la coloration de la liqueur jaune masque la fin de la réaction; en effet, nous voyons que les chiffres calculés avec le facteur 0,44 sont trop faibles (voir courbe B); par contre, les chiffres de Mn calculés par le titrage en retour avec SO^4Fe sont trop forts (voir courbe C).

La coloration jaune de la liqueur n'a pas permis de pousser plus loin l'addition de l'acide arsénieux et il reste un peu d'acide permanganique. Cet acide permanganique est dosé en même temps que le composé Mn^6O^{11} avec le sulfate ferreux, si bien qu'en prenant la moyenne des chiffres de Mn trouvés par As^2O^3 (facteur 0,44) et ceux trouvés en retour avec SO^4Fe (facteur 0,59034), on obtient des résultats sensiblement exacts, pour les essais 6 à 12.

Malgré les faits intéressants que nous avons constatés au cours de ces recherches, nous avons abandonné l'acide arsénieux pour doser des quantités de manganèse supérieures à $0^{gr},004$ (1). Nous préférons nous servir de réactifs plus énergiques comme l'acide oxalique ou l'oxalate de soude en faisant le titrage à chaud, ou bien encore le sulfate ferreux en faisant le titrage à froid. Le titre de ces réactifs est obtenu en les faisant réagir dans les mêmes conditions que l'analyse avec une solution titrée de MnO^4K.

Titre en fer (ferreux) du $MnO^4K \times 0,19678 =$ titre en manganèse.

Titrage de l'acide permanganique par le sulfate ferreux.

Le sulfate ferreux (ou le sel de Mohr) nous donne de très bons résultats. La réaction est la suivante :

$$6MnO^4H + 30SO^4Fe + 34PO^4H^3$$
$$= 15(PO^4)^2Fe^2 + 30SO^4H^2 + 2(PO^4)^2Mn^3 + 24H^2O$$

330 gr. Mn C^t à 1677 gr. de Fe

$0^{gr},19678$ Mn C^t à 1 gr. de Fe

(1) On peut aussi doser de petites quantités de manganèse avec des solutions de sulfate ferreux ou d'acide oxalique; dans ce dernier cas, il faut ajouter juste avant le titrage de la solution de manganèse (acide permanganique) une petite quantité de sulfate manganeux.

La présence du fer ne nuit pas à la décoloration du MnO^4H puisque le phosphate ferrique est incolore.

Le titre de la solution de fer est obtenu au moyen d'une solution connue de MnO^4K; il peut varier dans le cours de la journée, aussi faut-il vérifier ce titre avant chaque série d'opérations.

Les solutions de fer, quelle que soit leur concentration, sont acidifiées avec 15 cc. d'acide sulfurique à 66° Bé par litre.

Nous faisons le titre de la solution de fer en présence d'acide phosphorique qui fait disparaître la coloration des sels ferriques.

Pour éviter toute réduction du permanganate de potasse pendant le titrage de la solution de fer, voici comment nous opérons.

Dans une fiole conique nettoyée au préalable par l'acide sulfochromique (1) rincée à grande eau de façon à éliminer toute trace de sel de chrome, puis à l'eau distillée; verser 50 cc. d'eau distillée, puis 20 cc. de la solution d'acide phosphorique à 30° Bé; verser, avec la burette graduée, une quantité de la solution de sulfate ferreux, presque suffisante pour le volume de permanganate de potasse qu'on désire employer dans la réaction; faire réagir MnO^4K en le faisant couler d'une burette graduée jusqu'à ce que la solution ferreuse soit oxydée (coloration rose due au MnO^4K en excès); arrondir le volume de MnO^4K ainsi ajouté (pour éviter les calculs compliqués) et décolorer le permanganate en excès dans la solution en versant, au moyen de la burette graduée, une nouvelle quantité mesurée de la solution ferreuse, jusqu'à ce que la dernière goutte de cette solution fasse nettement disparaître la coloration rose très faible due à un excès de permanganate. Le titre de la solution de permanganate de potasse est fixé au moyen du fil de clavecin.

Titre de la solution en Fe $\times$ 0,19678 = titre en manganèse.

Titrage de l'acide permanganique par l'acide oxalique.

L'acide oxalique et l'oxalate de soude donnent de très bons résultats à condition de prendre certaines précautions; le dosage se fait à chaud et en présence de sulfate manganeux si la quantité de manganèse n'atteint pas 25 milligrammes; dans l'essai, cependant, il ne faut pas verser l'acide oxalique ou l'oxalate de soude dans la solution bouillante car une partie de ces réactifs serait décomposée. Pour avoir une température uniforme dans nos essais et dans les analyses, nous ajoutons 50 cc. d'eau froide à la solution bouillante d'acide permanganique; le titrage peut alors se faire sans aucun danger.

L'acide oxalique et l'oxalate de soude ont l'avantage de donner des solutions qui se conservent pendant longtemps sans changer de titre.

Le titrage à chaud de l'acide permanganique gagne du temps puisqu'on n'est pas obligé de refroidir la solution au préalable, comme pour le titrage avec As^2O^3 ou SO^4Fe.

Nous mettons les chimistes en garde contre la pureté de ces pro-

(1) Dissolution d'acide chromique dans SO^4H^2 à 66° Bé.

duits (1) qui donnent rarement des chiffres théoriques avec MnO^4K; nous préférons vérifier le titre des solutions d'acide oxalique ou d'oxalate de soude avec une solution de permanganate de potasse titrée avec du fer (fil de clavecin).

Pour faire cette vérification, nous opérons comme nous l'avons dit à propos du titre du sulfate ferreux, avec cette différence qu'il faut opérer à chaud dans les conditions déjà indiquées.

La réaction de l'acide oxalique sur MnO^4K en présence de l'acide phosphorique est la suivante :

$$6MnO^4K + 15C^2O^4H^2 + 4PO^4H^3 =$$
$$2(PO^4)^2Mn^3 + 30CO^2 + 21H^2O + 3K^2O$$

Les solutions titrées d'acide oxalique ou d'oxalate de soude doivent être assez concentrées pour que l'analyse n'exige pas plus de 50 cc. de ces réactifs; ceci pour ne pas trop refroidir la solution, ce qui ralentirait la réaction et pourrait donner lieu à des erreurs.

Méthode préconisée.

La méthode que nous allons exposer nécessite peut être un peu plus de temps pour le dosage du manganèse que la plupart des méthodes connues; elle a l'avantage de donner des résultats d'une exactitude parfaite.

Nous en avons éliminé toutes les causes d'erreur déjà signalées.

Nous pensons qu'il est inutile d'opérer sur une quantité de manganèse supérieure à 0gr,1 pour plusieurs raisons.

Pour des quantités de manganèse supérieures à 0gr,1 de Mn :

1° La dépense en persulfate d'ammoniaque n'est pas négligeable;

2° Il en est de même de la solution d'argent ;

3° L'acide permanganique concentré est moins stable qu'en solution étendue;

4° Le titrage de solutions concentrées d'acide permanganique nécessiterait des solutions très concentrées de sulfate ferreux, de sel de Mohr, d'acide oxalique ou d'oxalate de soude;

5° La durée de l'ébullition, pour l'élimination du persulfate d'ammoniaque, serait plus grande.

Avantages.

L'exactitude de cette méthode est telle qu'on peut doser le manganèse dans les produits riches en manganèse (ferro-manganèse, manganèse métallique) avec une précision de 0,2 0/0, à condition de n'opérer que sur une quantité de matière telle que l'essai ne contienne que 0gr,1 environ de manganèse et d'éliminer au préalable le carbone.

La méthode s'applique aussi très bien au dosage de très petites quantités de manganèse.

(1) Acide oxalique et oxalate de soude.

Réactifs employés et liqueurs titrées.

Les réactifs ne doivent pas contenir de matières en suspension ni donner de réaction avec le nitrate d'argent; ils ne doivent pas contenir de manganèse.

Présence des métaux.

Les métaux comme l'aluminium, le fer, le zinc, le cadmium, le nickel, le cuivre et l'argent, ne gênent pas le dosage; le cuivre et le nickel en très grande quantité donnent vers la fin du titrage des colorations violettes; on doit verser le réactif réducteur jusqu'à ce que la coloration soit nettement verte; si l'on craint de ne pas saisir très bien la réaction en versant le réactif réducteur, on peut très bien mettre un excès de ce dernier et finir le titrage par addition de MnO^4K jusqu'à virage violet ; on retranche, par la suite, le Mn correspondant au MnO^4K ajouté.

Ce mode opératoire peut très bien s'appliquer lorsqu'on a à titrer le manganèse dans des solutions non colorées; il permet aussi de s'assurer qu'on n'a pas dépassé la fin de réaction avec le réactif réducteur.

Mode opératoire.

Dans une fiole conique (1) de 500 cc., recouverte d'un couvercle (2), attaquer 1 gr. de métal par 20 cc. de la liqueur A (3); chauffer pour parfaire l'attaque et éliminer les vapeurs nitreuses. Ajouter 5 cc. de la solution B; agiter, puis ajouter 70 cc. de la solution C; agiter, puis ajouter 50 cc. de la liqueur D; agiter, puis

(1) Préalablement traitée par une dissolution d'acide chromique dans SO^4H^2 à 66° Bé. Cette solution sert à éliminer de l'intérieur des vases les traces de matières organiques qui pourraient les souiller et réduire par la suite, le MnO^4K formé; laver abondamment à l'eau ordinaire pour éliminer toute trace de chrome puis à l'eau distillée.

(2) Un couvercle de creuset de porcelaine renversé, un petit verre de montre ou bien encore un petit entonnoir; ces couvercles doivent être passés au mélange sulfochromique pour la raison indiquée en (1) et lavés dans les mêmes conditions pour en éliminer toute trace de chrome.

(3) Il va sans dire que lorsqu'on a affaire à une solution de manganèse (solution ne contenant pas de Cl, Br ou I), on peut très bien y doser le manganèse à condition que la solution soit suffisamment concentrée; les acides forts sont alors neutralisés par NH^3 ou $CO^3(NH^4)^2$ et la solution rendue légèrement acide avec PO^4H^3 est additionnée de 50 cc. de liqueur D et de la quantité nécessaire de persulfate d'ammoniaque; il est inutile, dans ce cas, d'ajouter le phosphate d'ammoniaque (liqueur C). On peut encore attaquer 5 ou 10 gr. de métal par la quantité équivalente d'acide (liqueur A) et prélever une partie aliquote correspondant à 1 gr. de métal comme nous l'avons déjà dit ; on peut toujours éviter l'addition de phosphate d'ammoniaque (liqueur C) en neutralisant les acides forts par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque et en revenant acide avec PO^4H^3.

A. Liqueur d'attaque........................	Mélange constitué par		NO^3H à 36° $B^é$: 250 cc. SO^4H^2 à 66° $B^é$: 125 cc. Eau : 625 cc.
B. Nitrate d'argent........................	Solution de nitrate neutre	Contenant par litre	10 gr. d'argent.
C. Phosphate d'ammoniaque	Solution	Contenant par litre	200 gr. de sel.
D. Acide phosphorique à 30° B^e............	Mélange		Acide phosphorique : 1,400 cc. à 45° $B^é$. Eau................. : 1,000 cc.
E. Persulfate d'ammoniaque..............	Solution à froid	Contenant par litre	250 gr. de sel.
F. 1. Sulfate ferreux (1).................... 1 cc. C^t à $0^{gr},0002$ Mn environ.	Solution	Contenant par litre	$5^{gr},2$ de sulfate ferreux 15 cc. d'acide sulfurique à 66° $B^é$.
F. 2. Sulfate ferreux (1).................... 1 cc. C^t à $0^{gr},0005$ Mn environ.	Solution	Contenant par litre	13 gr. de sulfate ferreux. 15 cc. d'acide sulfurique à 66° $B^é$.
F. 3. Sulfate ferreux (1).................... 1 cc. C^t à $0^{gr},001$ Mn environ.	Solution	Contenant par litre	26 gr. de sulfate ferreux. 15 cc. d'acide sulfurique à 66° $B^é$.
F. 4. Sulfate ferreux (1) .... 1 cc. C^t à $0^{gr},002$ Mn environ.	Solution	Contenant par litre	52 gr. de sulfate ferreux. 15 cc. d'acide sulfurique à 66° $B^é$.
G. 1. Acide oxalique (2) .... 1 cc. C^t à $0^{gr},0002$ Mn environ.	Solution	Contenant par litre	$1^{gr},1458$ d'acide oxalique cristrllisé pur.

G. 2. Acide oxalique (2)................... 1 cc. C^{t} à 0^{gr},0005 Mn environ.	Solution	Contenant par litre	2^{gr},8644 d'acide oxalique cristallisé pur.
G. 3. Acide oxalique (2)................... 1 cc. C^{t} à 0^{gr},001 Mn environ.	Solution	Contenant par litre	5^{gr},7287 d'acide oxalique cristallisé pur.
G. 4. Acide oxalique (2)................... 1 cc. C^{t} à 0^{gr},002 Mn environ.	Solution	Contenant par litre	11^{gr},4574 d'acide oxalique cristallisé pur.
H. 1. Permanganate de potasse (3)........ 1 cc. C^{t} à 0^{gr},0002 Mn environ.	Solution	Contenant par litre	0^{gr},58 de MnO^4K.
H. 2. Permanganate de potasse (3)........ 1 cc. C^{t} à 0^{gr},0005 Mn environ.	Solution	Contenant par litre	1^{gr},45 de MnO^4K.
H. 3. Permanganate de potasse (3)........ 1 cc. C^{t} à 0^{gr},001 Mn environ.	Solution	Contenant par litre	2^{gr},9 de MnO^4K.
H. 4. Permanganate de potasse (3)........ 1 cc. C^{t} à 0,002 Mn environ.	Solution	Contenant par litre	5^{gr},8 de MnO^4K.
I. Acide arsénieux....... .... 1 cc. C^{t} à 0,00022 Mn	Solution à chaud	Contenant par litre	0^{gr},6600 d'anhydride arsénieux pur.
K. Sulfate manganeux (4)	Solution	Contenant par litre	150 gr. de $SO^4Mn\ 4H^2O$.

(1) Si l'on préfère remplacer le sulfate ferreux par le sel de Mohr, on pèsera une quantité de sel de Mohr 1,34 fois plus grande que la quantité de sulfate ferreux.

(2) Si l'on préfère remplacer l'acide oxalique par l'oxalate de soude, on pèsera une quantité d'oxalate de soude 1,064 fois plus grande que la quantité d'acide oxalique.

(3) Le titre en manganèse est fixé au moyen du fil de clavecin ; 1 gr. de fer Ct à 0^{gr},19678 de Mn.

(4) Bien exempt de sels manganiques.

ajouter 10 cc. de la liqueur E (1); agiter puis étendre à 200/225 cc. (2). Chauffer très doucement jusqu'à l'ébullition et maintenir à ébullition franche pendant 5 minutes; retirer du feu; rincer les parois intérieures de la fiole avec le jet de pissette de façon à rassembler dans la solution le persulfate d'ammoniaque adhérant aux parois et non décomposé; agiter; faire bouillir encore pendant 10 minutes.

Refroidir et titrer avec une des solutions F1, F2, F3, F4 (3) ou bien encore avec la solution I si la solution ne contient pas plus de 0gr,004 de Mn. Si le titre se fait avec une des solutions G1, G2, G3, G4, (4) *ne pas refroidir*; ajouter 1 cc. de la solution K puis 50 cc. d'eau froide et titrer de suite.

Observations.

Pour des quantités de manganèse comprises entre 0gr,025 et 0gr,05 (alliages à teneur en Mn comprise entre 2,5 et 5 0/0), la quantité de persulfate d'ammoniaque (liqueur E) doit être augmentée et portée à 15 cc. Employer les liqueurs titrées F^3 et G^3.

Pour des quantités de manganèse comprises entre 0gr,050 et 0gr,100 (alliages à teneur de manganèse comprise entre 5 et 10 0/0) ou encore si on a opéré sur 0gr1 de matière (alliages à teneur de manganèse comprise entre 50 et 100 0/0) la quantité de persulfate d'ammoniaque (liqueur E) doit être augmentée et portée à 25 cc. Employer les liqueurs titrées F4 ou G4. Si l'on a affaire à une solution riche en acides forts (SO^4H^2 ou NO^3H) suffisamment concentrée, le mieux est de la neutraliser par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, de revenir légèrement acide avec l'acide phosphorique, d'ajouter 50 cc. d'acide phosphorique à 30° Bé en excès, avant de procéder à l'oxydation du Mn.

Il est très important que le dosage suive immédiatement l'oxydation du manganèse; si l'on opère avec une des solutions G on maintient les sol. chaudes juste le temps nécessaire à leur titrage; si le dosage doit se faire avec une des solutions F, on refroidit rapidement les solutions de façon à titrer le plus rapidement possible.

Si l'on tardait à faire le titrage, l'acide permanganique à doser pourrait être influencé par les poussières ou vapeurs du laboratoire et les résultats seraient faibles.

Un chauffage trop prolongé de l'acide permanganique présenterait le même inconvénient.

Si la solution présentait un trouble, même léger, soit pendant l'oxydation soit à la fin du titrage, l'opération serait manquée et le résultat trop faible.

(1) Si la quantité de Mn en présence dépasse 0gr,025, ajouter 15 cc. de la solution de persulfate; si la quantité de Mn est supérieure à 0gr,05, ajouter 25 cc. de la solution de persulfate d'ammoniaque.

(2) Rincer abondamment les parois internes de l'entonnoir avant d'étendre la solution.

(3) Le choix de la solution depend de la concentration en manganèse.

(4) Le choix de la solution dépend de la concentration en manganèse; lorsque la quantité de manganèse présente est supérieure à 0gr,025 on peut se dispenser d'ajouter de la liqueur K.

Si l'on ne tenait pas compte des conditions d'ébullition indiquées au mode opératoire en chauffant insuffisamment, il pourrait rester du persulfate d'ammoniaque qui fausserait les résultats; ceux-ci seraient trop forts.

Manganèse métallique et ferro-manganèse.

Voici comment il convient d'opérer pour ces alliages très riches en manganèse. Dans un verre recouvert d'un entonnoir renversé (de façon que les bords de l'entonnoir forment avec ceux du verre une gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau donnent un joint hydraulique parfait) attaquer 5 gr. de matière par 50 cc. d'acide nitrique à 36° Bé après avoir recouvert le métal d'une quantité d'eau suffisante pour que l'attaque soit modérée; chauffer pour parfaire l'attaque; faire bouillir quelques instants, puis filtrer et laver à l'eau aiguisée de NO^3H (1); recevoir le liquide filtré et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 500 cc.; faire refroidir; étendre au trait de jauge, agiter pour bien mélanger, puis prélever avec la pipette 50 cc. de cette solution qu'on étend à 250 cc. dans une autre fiole jaugée.

Après avoir agité pour bien mélanger, prélever 50 cc. de cette dernière solution (quantité correspondante à $0^{gr},1$ de matière); les introduire dans une fiole conique de 500 cc. nettoyée au préalable comme nous l'avons dit au mode opératoire et continuer comme il a été dit pour le dosage du manganèse en tenant compte de l'observation se rapportant aux alliages les plus riches eu manganèse. Employer pour le titrage les solutions F4 ou G4.

(Laboratoire central des usines
de la Compagnie Française des Métaux.)

N° 147. — Étude sur les phosphates naturels. — Recherche et dosage des métaux contenus en petite quantité dans ces minéraux (2e Note); par M. A. GRAMMONT.

(31.7.1924.)

Dans une première note, parue dans le *Bulletin de la Société chimique de France* (4e série, t. **35**, p. 405; 1924), j'avais montré la présence constante du chrome dans tous les phosphates que j'avais eu l'occasion d'analyser; je signalais en même temps la présence d'autres métaux que je me proposais également de doser, et c'est le résumé de ce nouveau travail que je présente aujourd'hui.

La méthode d'extraction des solutions métalliques provenant de ces phosphates est la même que celle que j'ai indiquée dans ma première note.

(1) S'assurer que le filtre ne retient pas de manganèse en calcinant celui-ci. Fondre les cendres du filtre avec un peu du mélange de carbonate sodico-potassique, reprendre par de l'eau et de l'acide sulfurique et faire un essai pour manganèse comme il a été dit au mode opératoire. Si l'essai donnait du manganèse on aurait soin d'en tenir compte dans le résultat de l'analyse.

Les métaux recherchés et dosés ont été le cuivre, le zinc et le nickel, et pour séparer ces métaux, contenus en très petite quantité dans les solutions phosphoriques obtenues, j'ai procédé de la façon suivante :

Les solutions analysées contenaient de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, provenant de l'attaque sulfochlorhydrique du phosphate, de l'acide fluosilicique, de l'alumine et de l'oxyde de fer et les sels des métaux recherchés, le fer étant surtout au maximum d'oxydation, on l'a d'abord réduit au minimum, par SO^2 à une douce température; après réduction, l'excès de SO^2 a été chassé par ébullition, et la liqueur a été précipitée par un courant prolongé de H^2S; après dépôt de 24 heures à douce température, on a séparé le précipité formé, par filtration et lavage à l'eau chargée de H^2S, le précipité coloré en brun est traité par Na^2S et un peu de lessive de soude, le soufre se dissout et il reste un précipité noir insoluble, de sulfure de cuivre, qui est recueilli sur filtre et lavé à la manière ordinaire; le filtre est séché et incinéré, on reprend le résidu par NO^3H qui donne une solution bleue, on évapore à siccité au bain de sable, et transforme en chlorure par une double évaporation avec HCl. Dans la solution renfermant le chlorure de cuivre, ce métal est précipité à l'état de sulfocyanure cuivreux, et pesé à cet état après filtration et séchage à 105°; de son poids, on déduit le cuivre.

La liqueur, séparée des sulfures précipitables par H^2S, est additionnée d'acide chlorhydrique et mise à bouillir pour chasser H^2S; on peroxyde alors le fer par addition de $KClO^3$ jusqu'à odeur persistante de chlore. On précipite la liqueur par un grand excès d'ammoniaque (environ 200 cc. en sus de la quantité nécessaire à la précipitation) et on laisse digérer 2 heures à douce température.

Le précipité volumineux formé et contenant surtout des phosphates de fer et d'alumine est séparé au filtre à vide, tandis que la solution renferme les oxydes solubles dans les sels ammoniacaux et l'ammoniaque en excès (dans le cas actuel. le zinc et le nickel). Ce liquide filtré est généralement coloré en brun plus ou moins foncé, une quantité notable et variable de fer reste en solution, cette liqueur est mise de côté pour le traitement ultérieur et le gâteau insoluble restant sur le filtre à vide est redissout dans HCl et précipité une seconde fois par l'ammoniaque en excès pour enlever les dernières traces de zinc et de nickel entraînées par le précipité. On sépare comme il a été indiqué ci-dessus par filtration au vide, et le résidu insoluble est lavé sur filtre à l'eau distillée. Les liquides de filtration et de lavage sont réunis et précipités par une solution de sulfhydrate d'ammoniaque et les sulfures formés, mis à déposer 12 heures à douce température; ils sont colorés en noir et contiennent à côté des sulfures de zinc et de nickel, une assez grande quantité de sulfure de fer; le précipité recueilli, filtré et lavé à l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, est traité dans un ballon par de l'acide chlorhydrique à l'ébullition; on ajoute ensuite pour parfaire la dissolution du chlorate de potasse par petites quantités jusqu'à odeur persistante de chlore, les sulfures sont ainsi complètement dissous et le fer au maximum d'oxydation.

Dosage du cuivre, du zinc et du nickel dans différents phosphates.

Nature des phosphates		Gafsa 63/68	Gafsa 58/63	Pebble	Kef Rebiba
Teneur en P^2O^5		27,71	26,35	33,55	26,01
Cuivre.	0/0 de P^2O^5	$1^{mgr},08$	$2^{mg},00$	$3^{mgr},20$	$3^{mgr},80$
	0/0 de phosphate.	$0^{mgr},29$	$0^{mgr},53$	$1^{mgr},00$	$0^{mgr},99$
Zinc...	0/0 de P^2O^5	$0^{gr},051$	$0^{gr},105$	$0^{gr},014$	$0^{gr},045$
	0/0 de phosphate.	$0^{gr},011$	$0^{gr},027$	$0^{gr},005$	$0^{gr},012$
Nickel.	0/0 de P^2O^5	$1^{mgr},90$	$2^{mgr},90$	$1^{mgr},90$	$0^{mgr},73$
	0/0 de phosphate.	$0^{mgr},52$	$0^{mgr},76$	$0^{mgr},60$	$0^{mgr},19$

Nature des phosphates		Kouif	Dyr	Maroc	Craie phosp. (Vaux)
Teneur en P^2O^5		29,54	25,71	34,33	21,69
Cuivre.	0/0 de P^2O^5	$2^{mgr},33$	$4^{mgr},22$	$8^{mgr},30$	$4^{mgr},20$
	0/0 de phosphate.	$0^{mgr},69$	$1^{mgr},08$	$1^{mg},80$	$0^{mgr},90$
Zinc...	0/0 de P^2O^5	$0^{gr},050$	$0^{gr},067$	$0^{gr},046$	$0^{gr},083$
	0/0 de phosphate.	$0^{gr},015$	$0^{gr},017$	$0^{gr},016$	$0^{gr},018$
Nickel.	0/0 de P^2O^5	$1^{mgr},50$	$2^{mgr},60$	$2^{mgr},30$	$3^{mg},50$
	0/0 de phosphate.	$0^{mgr},44$	$0^{mgr},67$	$0^{mgr},50$	$0^{mg},76$

On précipite alors par l'ammoniaque en excès, qui sépare le fer et laisse en solution le zinc et le nickel, le précipité ferrique est redissous dans HCl et reprécipité une seconde fois par l'ammoniaque en excès; dans ces conditions, la totalité du zinc et du nickel se trouve dans la solution ammoniacale et ces métaux sont alors précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité, plus ou moins coloré en brun, contient les sulfures de zinc et de nickel; après dépôt de 12 heures on recueille ces sulfures sur un filtre et on les lave à l'eau chaude additionnée d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque. Après filtration et lavage, le précipité est traité sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique au 1/10 saturé de H^2S, qui dissout le sulfure de zinc et laisse insoluble le sulfure de nickel: la solution zincique, recueillie dans une fiole, est portée à l'ébullition pour chasser H^2S et précipitée par CO^3Na^2; le carbonate de zinc est filtré après dépôt, lavé, séché et calciné et donne ZnO. Le filtre contenant le sulfure de nickel est séché, incinéré et le résidu repris par l'eau régale, on évapore à siccité et chasse NO^3H par 2 évaporations avec HCl; le résidu final, repris par l'eau additionnée d'une goutte d'HCl, est introduit dans une fiole et le nickel précipité à l'état de diméthylglyoxime de nickel par l'excellente méthode de

Tschugaeff et Brunck ; le précipité rouge caractéristique est recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau bouillante et séché à 110°, son poids, multiplié par 0,2031. donne le nickel; dans aucun de nos phosphates, nous n'avons pu déceler du cobalt.

Nous rappelons que le nickel a été signalé et dosé dans les phosphates de Vitrey (Haute-Saône). Il est certain que si ce métal avait été recherché systématiquement dans d'autres phosphates, on l'y aurait trouvé, car, comme on peut le voir dans les tableaux d'analyses ci-joints, nous avons trouvé dans tous les phosphates que nous avons analysés du cuivre, du zinc et du nickel.

Les recherches récentes de G. Bertrand et de son École sur la présence du cuivre et du zinc dans les plantes et les animaux et leurs conclusions sur l'influence heureuse et même nécessaire de ces substances « minimales » donnent quelque intérêt aux constatations que nous venons de faire sur la présence de ces corps dans les phosphates naturels et cela d'autant plus que, ainsi que nous le montrerons bientôt, ces métaux existent dans la partie soluble dans l'eau, des superphosphates fabriqués avec ces phosphates (Voir tableaux ci-dessus).

Nous avons l'intention de continuer la recherche d'autres métaux dans ces phosphates.

N° 148. — La mesure de la résistivité de l'eau d'alimentation de la ville de Montpellier appliquée à l'étude de sa décarbonatation; par MM. MASSOL et DAUBIAN-DELISLE.

(4.8.1924.)

Au mois de décembre 1923, nous avons essayé d'appliquer les mesures de résistivité à l'étude des variations de composition de l'eau d'alimentation de la ville de Montpellier.

Cette eau provient de la source du Lez, qui sort d'une échancrure du crétacé inférieur. Le bassin d'alimentation de la source est très étendu, difficile à déterminer, mais toute la région est constituée par un plateau formé de calcaires marneux très fissurés.

En fait, l'eau est fortement chargée de bicarbonate de chaux et d'un peu de carbonate de magnésie; son degré hydrotimétrique total égal à 25° passe à 7° après ébullition. Elle donne dans le bassin-réservoir, dans la canalisation de distribution et dans les récipients employés pour les usages domestiques un dépôt assez abondant de carbonates alcalino-terreux.

Nos mesures ont été effectuées de novembre 1923 à juillet 1924.

L'eau prise au griffon d'émergence, à la source du Lez, a présenté une résistivité (1) de 2109 ohms (2 juillet 24). Le même jour, l'eau prélevée 8 heures après (2) à l'arrivée au bassin-réservoir a donné 2149 ohms, soit une très légère augmentation. L'eau du bassin-

(1) Toutes les mesures ont été corrigées et ramenées à la température de 15° C.

(2) C'est le temps que met l'eau à parcourir les 18^{km},500 de l'aqueduc cimenté et couvert qui relie la source au bassin-réservoir.

réservoir examinée à diverses reprises a donné 2119 ohms en décembre 1923, et 2149 ohms en juillet 1924.

Enfin, l'eau prise au robinet du laboratoire a donné plusieurs fois 2160 ohms en décembre 1923 ; 2145, 2124 en janvier, et 2114, 2131 en juillet 1924.

Tous ces nombres sont peu différents et n'accusent que de très faibles variations dans la composition de l'eau du Lez ; il est vrai que pendant la période correspondant à nos expériences, il n'y a eu dans la région ni orages, ni pluies abondantes qui auraient pu augmenter le débit de la source et faire varier sa composition chimique.

A son point d'émergence l'eau subit une décompression assez grande, l'orifice du griffon étant environ à 16 mètres au-dessous du niveau du bassin naturel formé autour de la source ; elle est ensuite en contact avec l'atmosphère dans le bassin d'abord, puis dans l'aqueduc couvert mais non hermétiquement clos, d'où une dissociation progressive des bicarbonates alcalino-terreux. Cependant, le dépôt de carbonates insolubles ne se fait pas immédiatement et il ne commence guère qu'à l'arrivée au bassin-réservoir environ 8 heures après son émergence. Le bassin-réservoir contient 7000 m^3, mais la ville consomme quotidiennement 20.000 m^3 ; le réservoir se vide donc théoriquement trois fois par jour, par conséquent, l'eau ne séjourne que peu de temps dans la canalisation urbaine, aussi n'y a-t-il pas de différence bien sensible dans la résistivité à la source, au bassin réservoir et au robinet du laboratoire.

Il était cependant intéressant de suivre cette dissociation des bicarbonates et déterminer leur durée ; dans ce but nous avons recueilli, le 23 juin, environ 5 litres d'eau pris au robinet du laboratoire et recueillis dans un grand récipient de verre simplement recouvert d'un entonnoir renversé. L'eau avait une température de 17°,2, mais elle s'est réchauffée peu à peu, la température du laboratoire étant en moyenne de 27° C.

Nous avons observé les variations suivantes :

	Résistivité		Résistivité
23 juin............	2114 ohms	1er juillet	2738 ohms
24 —	— —	2 —	2812 —
25 —	2184 —	3 —	2890 —
26 —	2308 —	4 —	2968 —
27 —	2415 —	5 —	3027 —
28 —	2514 —	6 —	— —
29 —	— —	7 —	3148 —
30 —	2650 —	8 —	3201 —

La résistivité a augmenté régulièrement, mais cependant, après 15 jours, elle n'a pas atteint sa limite maxima et elle est loin de la résistivité de l'eau bouillie complètement débarrassée des bicarbonates terreux : pendant les six mois d'observation, nous avons trouvé de 4337 à 4760 ohms avec 4540 comme moyenne générale pour la résistivité permanente.

Enfin, nous avons fait une dernière expérience sur l'échantillon

d'eau prélevé à la source du Lez et celui qui avait été prélevé 8 heures après à l'arrivée au bassin-réservoir :

	Source du Lez	Bassin réservoir
2 juillet	2109	2149
4 —	2210	2283
8 —	2442	2650

Tous les résultats obtenus dans ces diverses expériences sont comparables entre eux, *la dissociation des bicarbonates ne se fait que très lentement*, et très régulièrement pendant plus de quinze jours.

Restait à doser les quantités de carbonates alcalino-terreux déposées. Nous avons employé la méthode alcalimétrique et évalué tous les carbonates en carbonate de chaux, la proportion de magnésie étant très faible.

Eau du robinet du laboratoire ; elle contient :

	CO^3Ca
	gr
Le 24 juin.........................	0,250
Le 5 juillet........................	0,125

Soit eu 11 jours une perte de $0^{gr},125$; la résistivité ayant augmenté régulièrement, nous pouvons calculer la perte quotidienne : elle est de $11^{mgr},4$.

	Eau prise à la source du Lez	Eau prise au bassin réservoir
	gr	gr
Le 2 juillet	0,265	0,255
Le 8 —	0,195	0,165
Perte en 6 jours ...	0,070	0,090

Soit un dépôt quotidien de $11^{mgr},6$ et 15 mgr. Ces nombres sont suffisamment comparables, l'on peut évaluer le dépôt de carbonate de chaux à environ 12 mgr. par litre et par jour.

Si l'on calcule le rapport qui existe entre l'augmentation moyenne de la résistivité et le poids de carbonate de chaux déposé, l'on trouve que pour un mgr. de CO^3Ca déposé, la résistivité de l'eau a augmenté :

Pour l'eau prise à la source du Lez, de $4^{ohms},7$;

Pour l'eau prise au bassin-réservoir, de $5^{ohms},5$;

Pour l'eau prise au robinet du laboratoire, de $7^{ohms},3$.

Ces différences s'expliquent à notre avis par ce fait que le phénomène est complexe. Il y a tout d'abord dissociation progressive du bicarbonate, ce qui augmente le nombre des molécules et diminue la résistivité, il y a ensuite diffusion de l'acide carbonique dans l'atmosphère de la canalisation et du réservoir, et un peu plus tard, dépôt du carbonate alcalino-terreux qui, d'abord colloïdal, se flocule ensuite et se dépose finalement plus ou moins rapidement sur les parois de la canalisation et des récipients.

Ces expériences montrent toutefois que les mesures de résistivité, très faciles et très rapides, peuvent réellement être utilement employées pour la surveillance des eaux potables destinées à l'alimentation publique.

N° 149. — Caractérisation et évaluation de la casse ferrique des vins; par **Philippe MALVEZIN** et **J. Ch. ESSNER.**

(28.8.1924.)

Depuis quelques années, l'accident connu sous le nom *de casse ferrique* exerce des ravages considérables, surtout dans les vins blancs qui louchissent, se *plombent* et cela, semble-t-il, sans qu'il soit possible de remédier bien efficacement à cet inconvénient, malgré les nombreux traitements préventifs ou curatifs, proposés jusqu'ici.

Le plus répandu de ces traitements consiste dans l'emploi de l'acide citrique dont la législation sur les fraudes permet l'addition jusqu'à 50 grammes par hectolitre. Toutefois, ce remède est apparu bien souvent inefficace, aussi a-t-on cherché à lui en substituer d'autres, et notamment l'emploi de l'oxygène de l'air ou de l'oxygène pur gazeux à l'aide duquel on transforme le fer ferreux en ferrique, état sous lequel il se combine au tannin pour donner du tannate de fer que l'on élimine ensuite par un collage.

Malheureusement, ce dernier traitement n'est pas lui non plus toujours radical; soit qu'il n'élimine pas autant de fer que l'on pense, soit que les quantités de ce métal soient trop élevées pour qu'il soit possible de le combiner entièrement au taunin.

Dans le but d'essayer d'aboutir à un traitement efficace, nous avons pensé qu'il était nécessaire d'étudier plus à fond le phénomène de la « casse Ferrique », et aussi de tenter une caractérisation, voire une *évaluation* du *degré de cassabilité* des vins suspects.

On sait que jusqu'ici les seules réactions utilisées étaient celles du ferro et du ferrycianure de potassium, donnant l'une et l'autre une coloration et un précipité de bleu de Prusse plus ou moins abondant avec les vins chargés en fer, mais, non seulement l'évaluation de l'importance du dépôt est difficile, et très imprécise. mais la réaction elle-même n'est pas toujours très sûre, car s'il est vrai qu'elle indique bien la présence de fer ferreux ou ferrique, elle n'indique pas la présence de fer ferreux *susceptible de s'oxyder* et de se combiner alors au tannin; or, c'est précisément ce fer susceptible d'oxydation qui constitue *le fer cassant*.

Des expériences préliminaires faites avec des solutions aqueuses de tannin, de sulfate de péroxyde de fer et d'acide citrique nous ont donné les résultats suivants :

Liqueurs employées : Liq. A, tannin à 5 0/0; Liq. B, ac. citrique à 5 0/0; Liq. C, sulfate de péroxyde de fer $Fe^2(SO^4)^3$ aq. à 5 0/0. 562 de $Fe^2(SO^4)^3$ correspondent à 112 Fe.

Expérience I. — En 100 cc. d'eau on ajoute : 1 cc. sol. C = 0,01922 Fe; 1 cc. sol. A = 0,05 tannin.

Il se forme un précipité noir floconneux.

On filtre : filtrat absolument incolore et limpide.

Expérience II. — En 100 cc. d'eau on ajoute 1 cc. C = 0,01922 Fe et peu à peu 1 cc. A = 0,08 tannin.

Le liquide filtré donne comme ci-dessus, un filtrat incolore et limpide *ne noircissant plus* quand on ajoute sol. A.

Expérience III. — En 100 cc. d'eau on ajoute : 1 cc. sol. C = 0,0192 Fe; 1,5 cc. sol. A = 0,08 tannin, puis on recherche quantité sol. B nécessaire à redissoudre le tannate de fer formé.

On trouve : $x = 4,9$ cc. sol. B, soit 0,245 d'acide citrique.

D'où : 0,245 ac. citrique correspondant à 0,01922 Fe et 12,76 ac. citrique correspondent à 1 Fe.

Ces expériences préliminaires nous ayant permis d'établir les relations existantes :

1° Entre le poids du fer et celui du tannin qui s'y combine;

2° Entre le poids de tannate de fer formé et celui d'acide citrique nécessaire à sa dissolution. Nous avons poursuivi nos recherches sur le vin en opérant tout d'abord sur une prise d'essai de 25 cc. de vin placés dans un verre à pied, et que nous traitions par 2 cc. d'eau oxygénée et un excès de tannin en solution.

A l'aide d'une burette de Mohr, nous ajoutions peu à peu dans ce liquide, une solution d'acide citrique à 5 0/0 jusqu'à ce que la liqueur se soit éclaircie et ait repris sa teinte naturelle, *sans noir*.

La réaction marche bien, mais la fin de l'opération manque un peu de netteté; aussi, après de nombreux essais, nous sommes-nous arrêtés au procédé suivant :

Dans une capsule de porcelaine de 50 à 60 cc. de capacité on verse 5 cc. d'une solution d'acide citrique à 1 0/0.

D'autre part, dans un verre à pied on a traité une quantité quelconque de vin par quelques cc. d'eau oxygénée, et par un excès de solution tannique ajoutée jusqu'à ce que la liqueur ne noircisse plus.

On emplit une burette de Mohr à robinet de ce vin noirci *cassé* et on le laisse tomber peu à peu dans les 5 cc. de solution citrique.

Au point de chute, il se forme *une tache noire qui disparaît rapidement au début*, et de plus en plus lentement. Une dernière goutte ne disparaît plus et *communique au liquide de la capsule une teinte semblable à celle du vin cassé de la burette.*

A ce moment là ou lit le nombre de cc. ; de vin cassé employé.

Soit n ce nombre, la relation :

$$x = \frac{0,00038 \times 1000}{n} \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{0,38}{n}$$

donne le *fer cassable* existant par litre de vin et $x \times 100$ égale *le fer cassable par hectolitre de vin.*

C'est à ce dernier chiffre que nous avons donné le nom de *degré de cassabilité du vin.*

Sachant, par les essais rapportés au début de cette étude (expérience III) que 12,76 d'acide citrique correspondent à 1 de fer, Fe transformable en Fe^2O^3, ou fer cassable, il devient aisé de calculer la quantité d'acide citrique à ajouter par hectolitre à un vin pour le préserver de la casse ferrique.

Cette quantité sera : $x = \text{D. C.} \times 12,76$ (1).

Soit un vin dont D.C. égale 30.

(1) D.C. : quantité de fer cassable (degré casse) par hectolitre.

La quantité d'acide citrique cristallisé à ajouter par hectolitre sera : $3 \times 12,76 = 38,28$, en pratique 40 grammes.

REMARQUES. — 1° La législation en vigueur ne permettant qu'une addition de 50 grammes d'acide citrique par hectolitre, cela ne correspondrait d'après nos recherches qu'à 4 grammes de fer cassable, soit 40 milligrammes seulement par litre, dose bien souvent dépassée en ces dernières années.

Deux solutions sont dès lors possibles, ou bien obtenir une tolérance plus grande dans l'emploi de l'acide citrique, ou bien mettre en œuvre successivement deux procédés d'élimination du fer cassable, celui proposé par Sémichon en 1905, basé sur l'oxydation du fer en présence de tannin pour former du tannate de fer qu'un collage élimine, et enfin, après un nouveau dosage du fer cassable restant, un traitement à l'acide citrique en proportion convenable.

2° On a vu plus haut (Expérience II) que 0,08 de tannin pur (précipitable par ZnO) se combinent à 0,0192 de fer métallique Fe pour former le tannate de fer cassable, il est donc facile en utilisant notre méthode, de déterminer la quantité de tannin pur à ajouter, avant oxygénation, pour former le tannate de fer, entraînable par collage. Cette quantité est en pratique quatre fois le poids du fer cassable.

Soit donc un vin titrant 4° D.C. (4 grammes fer cassable par hectolitre) il faudra ajouter $4 \times 4 = 16$ grammes de tannin pur par hecto.

3° L'acide citrique dissout beaucoup plus facilement le tannate de fer que les autres sels de ce métal dont certains même sont totalement insolubles, il y a donc intérêt, lorsqu'il est utile de traiter la casse, de tanniser d'abord, en proportion calculée, comme dit ci-dessus, oxygéner, coller, et finalement filtrer.

On procède ensuite à un nouveau dosage du D.C. (degré de casse) qui fournit, s'il y a lieu, la dose de tannin et d'acide citrique à ajouter pour achever l'opération.

4° Le traitement à l'oxygène (1) ne peut naturellement être appliqué que dans le cas de la seule casse *ferrique*. Si on se trouve en présence (cas assez fréquent) à la fois de casse ferrique et de casse diastasique, il convient d'éliminer d'abord cette seconde altération à moins que celle-ci ne se soit chargée de pourvoir suffisamment le milieu en oxygène, auquel cas un traitement au tannin et à l'acide citrique conviendrait très bien.

5° La casse ferrique ne devient guère dangereuse qu'à partir de 2° D.C., soit 0,020 fer cassable par litre; elle est très active à 4° et fort difficile à combattre vers 8-9° (0,090 fer cassable par litre).

6° Tout ce qui précède, y compris notre méthode d'évaluation du D.C. est applicable aux vins rouges. Avec ces derniers toutefois la fin du titrage est un peu plus délicate à saisir. On y parvient cependant très bien en opérant en bonne lumière.

(1) Oxygène de l'air ou oxygène pur gazeux, l'emploi de l'eau oxygénée étant interdit.

N° 150. — Notes de laboratoire. — Préparation de l'acide β-chloropiopionique; par **MM. Charles MOUREU** et **René CHAUX.**

(4.8.1924).

Étant donnée l'importance de l'acide β-chloropropionique comme agent de synthèse, sa préparation a fait l'objet de nombreux travaux. Il existe trois modes plus ou moins pratiques d'obtention :

1° Ch. Moureu, M. Murat, L. Tampier (1) partent de l'acroléine $CH^2=CH-CHO$; ils préparent le chlorhydrate d'acroléine CH^2Cl-CH^2-CHO et oxydent ce dernier par l'acide nitrique fumant.

2° C. A. Rojahn (2) fait réagir le gaz chlorhydrique sur le triméthylène-glycol pour obtenir la chlorhydrine $CH^2Cl-CH^2-CH^2OH$, et il oxyde cette dernière par l'acide nitrique fumant.

3° Jacobs et Heidelberger (3) partent de la monochlorhydrine du glycol CH^2OH-CH^2Cl, sur laquelle ils font réagir le cyanure de potassium, et ils traitent le dérivé cyané obtenu CH^2OH-CH^2-CN par l'acide chlorhydrique concentré à 100° (en tubes scellés).

Les deux premiers procédés, qui donnent des rendements équivalents (50 0/0 environ à partir de l'acroléine ou de la chlorhydrine du triméthylène-glycol), présentent comme point délicat la phase d'oxydation. La troisième méthode, avec laquelle on a d'assez bons rendements (65 0/0 à partir du dérivé cyané), ne se prête pas à l'obtention rapide de quantités importantes d'acide β-chloropropionique.

Nous avons donc cherché à établir un procédé permettant la préparation commode de quantités quelconques du produit avec un rendement satisfaisant. L'acroléine pure étant devenue un produit industriel courant, depuis les travaux de Ch. Moureu et de ses collaborateurs (4), nous nous sommes attachés à perfectionner le procédé où l'on emploie cette aldéhyde comme matière première.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, la préparation comprend deux phases :

La première — préparation du chlorhydrate d'acroléine — ne comporte aucune difficulté spéciale, et nous n'en avons pas modifié la technique : on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'acroléine pure refroidie à —15° jusqu'à fixation de la quantité théorique de gaz. Le produit obtenu est un trimère du chlorhydrate d'acroléine, dont les propriétés ont été étudiées par divers auteurs (5);

La deuxième phase — oxydation du chlorhydrate d'acroléine — constitue la partie délicate de l'opération; la manipulation est pénible pour l'opérateur et le rendement incertain. Notre travail a

(1) *Ann. Chim. Phys.* (9), 1921, t. **15**, p. 222-223.

(2) *D. ch. G.* (B), 1921, t. **54**, p. 3116. Voir également : *Organic chemical Reagents*, IV, by Roger ADAMS and C. S. MARVEL, p. 14 (Urbana, 1922).

(3) *Am. chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 1465.

(4) *C. R.*, 1919, t. **169**, p. 885; *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 26; *Ann. Chim. Phys.* (9), 1921, t. **15**, p. 158-211.

(5) GEUTHER et CARTMELL, *Lieb. Ann.*, 1859, t. **112**, p. 3; GRIMAUX et ADAM, *Bull. Soc. Chim.*, 1881, t. **36**, p. 23.

consisté en une étude méthodique de cette phase avec un appareillage nouveau.

La réaction d'oxydation étant très violente, Ch. Moureu, M. Murat et L. Tampier recommandaient de faire une série d'opérations portant chacune sur une petite quantité : dans un ballon à long col contenant l'acide nitrique fumant ($d = 1,49$) on versait peu à peu le chlorhydrate d'acroléine; on agitait à la main et l'on refroidissait sous un courant d'eau ; l'amorçage de la réaction, parfois rapide, parfois très long, était toujours brutal; la réaction se poursuivait ensuite de manière assez inégale, s'arrêtant pour un refroidissement trop intense, parfois, au contraire, s'effectuant avec violence, par suite d'échauffements locaux, en donnant un flot considérable de vapeurs nitreuses; le rendement se trouvait alors plus ou moins abaissé, par suite de la formation d'acide oxalique; on terminait en chauffant quelque temps au bain-marie.

Nous avons pensé que la mise eu œuvre d'une agitation mécanique nous permettrait de mieux régler la réaction et, par suite, d'en rechercher plus aisément les meilleures conditions. Nous avons construit l'appareil suivant :

Il comprend un ballon de 200 cc., un bouchon de liège — maiutenu par une pince à 2 cm. environ au-dessus de l'ouverture du col — qui supporte un tube-guide pour l'agitateur *(a)*, une ampoule à robinet *(b)*, un thermomètre *(c)*, un tube à dégagement *(d)* de 10 mm. environ de diamètre relié à une trompe à eau par un tube de verre; l'espace libre entre le bouchon et l'ouverture du ballon est fermé par une bande de carton d'amiante *(e)*, simplement enroulée; cette fermeture, suffisaute pour empêcher la diffusion des vapeurs nitreuses dans l'atmosphère constitue un dispositif de sûreté pour le cas de réaction trop violente, en permettant la libre expansion d'un brusque flot de vapeurs nitreuses.

Avec cet appareil nous avons effectué une série d'essais.

Nous avons reconnu qu'il n'était pas avantageux d'opérer sur des quantités supérieures à celles qui ont été antérieurement indiquées; une réaction explosive est eu effet toujours à craindre en cas d'arrêt de l'agitation et, d'autre part, la vitesse avec laquelle on peut conduire l'opération est limitée par l'échauffement.

L'agitation mécanique rend l'amorçage facile et progressif.

Il est absolument nécessaire de verser le chlorhydrate d'acroléine dans l'acide nitrique. Dans un essai où l'on faisait l'inverse, l'amorçage a été extrêmement lent à se produire; mais, dès qu'il s'est manifesté, la réaction a pris aussitôt l'allure explosive; grâce cependant à notre dispositif, le ballou est demeuré intact.

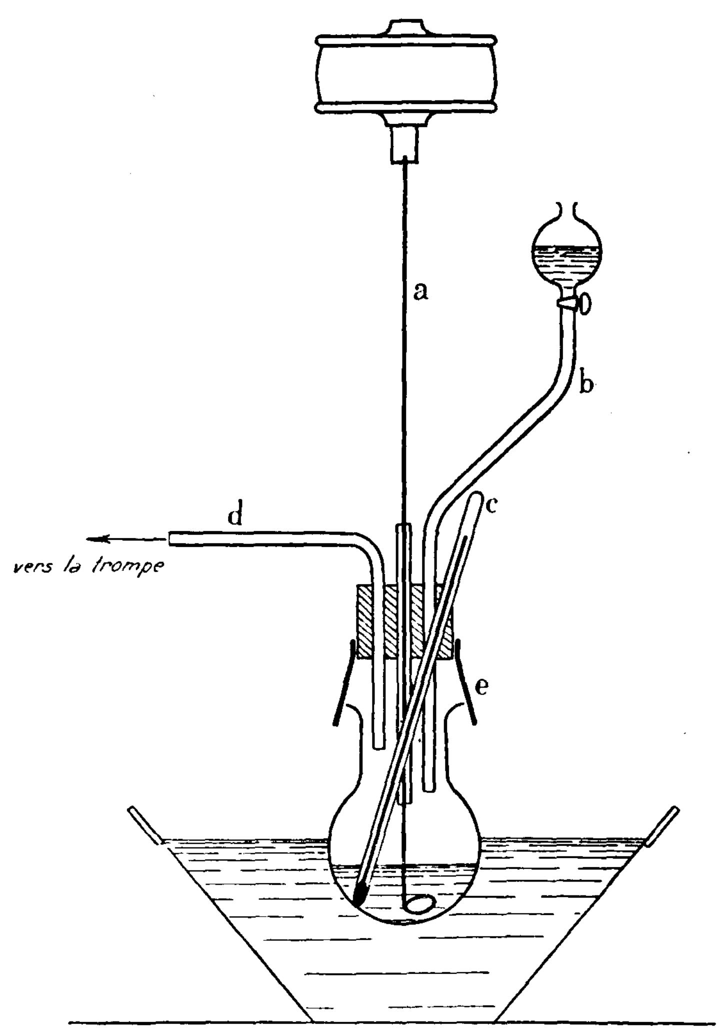
L'intervalle de température la plus favorable à la réaction est compris entre 30 et 35°.

La concentration et la pureté de l'acide nitrique fumant sont d'une importance capitale pour la bonne conduite de l'opération et pour le rendement. L'acide employé ne doit pas avoir une densité inférieure à 1,49 et ne doit laisser à la distillation aucun résidu.

La réaction doit être terminée par un chauffage au bain-marie.

Enfin, au lieu de verser le produit de la réaction dans l'eau et d'extraire ensuite l'acide à l'éther, ce qui exige beaucoup de solvant

tout en laissant de l'acide dans la liqueur aqueuse, nous avons distillé directement la liqueur nitrique sous pression réduite : nous



avons ainsi recueilli, d'une part, l'acide nitrique n'ayant pas réagi, et, d'autre part, la totalité de l'acide β-chloropropionique. Les rendements ont été de ce fait notablement augmentés.

TECHNIQUE D'UNE OPÉRATION.

I. — *Chlorhydratation de l'acroléine.*

100 gr. d'acroléine pure refroidie à — 15° sont traités par un courant de gaz HCl sec jusqu'à ce qu'il s'en soit fixé 65 gr. (quantité théorique); une certaine quantité de gaz pourrait, en supplément,

être dissoute par le produit; la durée de la réaction est d'environ deux heures. Le liquide obtenu est visqueux, légèrement jaune, limpide; il se trouble au bout de 2 à 3 heures en s'échauffant spontanément; il cristallise au bout de 1 ou 2 jours. Il y a intérêt à l'oxyder peu après sa préparation.

II. — *Oxydation du chlorhydrate d'acroléine.*

Dans chaque opération on traite 1/6 de la quantité de chlorhydrate d'acroléine obtenue précédemment, soit 27gr,7, qui nécessitent l'emploi de 64 gr. d'acide nitrique fumant ($d = 1,49$). L'acide ayant été introduit dans le ballon et le chlorhydrate d'acroléine dans l'ampoule, on agite modérément l'acide; au début, afin que l'amorçage de l'oxydation puisse se faire, le ballon ne plonge pas, comme par la suite, dans le bain d'eau.

On laisse tomber dans l'acide un peu (environ 1 cc.) de chlorhydrate d'acroléine; la température intérieure demeure stationnaire pendant 1 à 2 minutes, puis elle monte peu à peu (sinon on ajoute une nouvelle portion de chlorhydrate d'acroléine); il se produit des vapeurs nitreuses, qui sont aspirées par la trompe. Dès que la température intérieure dépasse 30°, on plonge le ballon dans le bain d'eau (à 15-20°); on règle ensuite la vitesse d'addition du chlorhydrate d'acroléine de manière à maintenir la température intérieure entre 30° et 35°; quand la température tend à dépasser 35°, il suffit en général d'accélérer la vitesse d'agitation pour amener un refroidissement. Quand tout le chlorhydrate a été ajouté, on continue l'agitation jusqu'à ce que la température intérieure tombe au-dessous de 25°. La durée d'une opération est de 25 minutes environ.

Les produits des six opérations successives sont réunis au fur et à mesure dans un ballon de 1 litre à long col; il se produit alors souvent, sans qu'on chauffe, un dégagement de vapeurs nitreuses; mais à ce moment, il n'y a pas à craindre une reprise violente de la réaction. La totalité de la liqueur nitrique est chauffée au bain-marie, progressivement, jusqu'à l'ébullition du bain; il se dégage des vapeurs nitreuses assez abondamment; la durée totale du chauffage est d'environ une heure et demie. Finalement on obtient un liquide jaune brun.

III. — *Séparation de l'acide β-chloropropionique.*

La distillation sous pression réduite de la liqueur nitrique a lieu en deux phases :

1° *Distillation de l'acide nitrique.* — On distille au bain d'huile la liqueur nitrique sous le vide de la trompe à eau, dans un appareil distillatoire ordinaire, en ayant soin de protéger le manomètre, — placé en dérivation, pour éviter le passage d'un courant de vapeurs nitriques, — par un tube renfermant des fragments de potasse ou de soude. Le réfrigérant à eau doit avoir de 40 cm. à 50 cm. de long. Au début il se dégage des vapeurs nitreuses, qui maintiennent une pression assez élevée dans l'appareil, puis la pression baisse (elle se fixait entre 20 et 25 mm. dans

nos expériences). L'acide nitrique passe régulièrement entre 40° et 70° environ; quand il ne passe plus que très lentement, on élève la température du bain d'huile, il se dégage des vapeurs nitreuses, puis le thermomètre intérieur monte jusqu'aux environs de 100°; on chasse ainsi les produits accessoires de la réaction à bas point d'ébullition. On arrête la distillation quand le thermomètre intérieur monte au-dessus de 100°; on recueille ainsi 160 à 170 gr. d'acide nitrique (*d* = 1,25 à 1,30) et 10 à 15 gr. de produits de tête renfermant, notamment, de l'acide acrylique (1).

2° *Distillation de l'acide β-chloropropionique.* On détache le réfrigérant à eau de l'appareil distillatoire; le tube latéral du ballon à distiller suffit pour la condensation du produit; il doit avoir de 25 à 30 cm. de long.

Sous 20 mm. on recueille :
au-dessous de 105° : 4 à 5 gr. de produits de tête;
entre 105 et 107° : 125 à 130 gr. d'acide β-chloropropionique.

Il ne reste pas de résidu important dans le ballon à distiller.

La distillation doit être conduite assez rapidement pour que soit évitée la cristallisation de l'acide β-chloropropionique dans le tube latéral.

Les produits de tête renferment une forte proportion d'acide β-chloropropionique, qui cristallise par amorçage. La portion principale cristallise spontanément au refroidissement; la masse cristalline est blanche et fond de 35 à 40° (l'acide rigoureusement pur fond à 42°) (2). Le rendement est en moyenne de 65 0/0 du rendement théorique compté à partir de l'acroléine; en employant de l'acide nitrique fumant bien pur (ne laissant aucun résidu à la distillation), on obtient un rendement qui peut atteindre 70 0/0.

Voici le bilan d'une opération moyenne :

Matières premières	Produits recueillis
100 gr. acroléine pure.	170 gr. acide nitrique *d* = 1,25.
65 gr. gaz HCl.	5 gr. acide β-chloropropioninique impur.
384 gr. acide nitrique fumant *d* = 1,49.	130 gr. acide β-chloropropionique cristallisé.

ERRATA

Ce *Bulletin*, p. 935, ligne 23.

au lieu de : que le sucre surfondu, à 20°,4...
lire : que le sucre surfondu qui, à 20°,4...

p. 1029, lignes 32-33.

après : on ajoute quelques gouttes de chlorure d'ammoniaque...
ajouter : et on traite par l'oxalate d'ammonium...

(1) CH. MOUREU, M. MURAT, L. TAMPIER, *loc. cit.*
(2) CH. MOUREU, M. MURAT, L. TAMPIER, *loc. cit.*

MODE DE FORMATION ET ROLE DES ALCALOIDES DANS LA PLANTE

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 16 mai 1924.

Par M. Michel POLONOVSKI

Professeur à la Faculté de Médecine de Lille.

Le sujet, que M. le Président et les Membres du Conseil de la Société chimique me permettent d'exposer ici, ce dont je les remercie très respectueusement, relève d'un problème très général : la genèse des matières organiques dans la nature (1).

Traitée dans son ensemble, cette question dépasserait de beaucoup le cadre de cette causerie, car elle s'étendrait non seulement sur tout le domaine de la Chimie biologique, mais elle empiéterait encore nécessairement sur les limites de la métaphysique, par l'étude du développement de la vie et de sa finalité.

Les alcaloïdes, en effet, ne sont, à ce point de vue, qu'un des nombreux groupes de substances organiques élaborées par la matière vivante, au sujet desquelles on peut se demander : quelle en est l'origine? Comment se forment-elles? Aux dépens de quels éléments simples ou composés? et en dernier lieu, quel est leur rôle dans le développement et la conservation de l'organisme vivant? De toutes ces questions, celle qui a trait aux matériaux servant à l'édification de ces corps peut seule se traiter d'une manière purement chimique; quant aux autres, elles ne peuvent être résolues que par des considérations biologiques d'un ordre plus spéculatif qu'expérimental.

Dans l'étude de la formation des composés organiques dans la nature, nous devons, en effet, distinguer deux aspects de la question suivant qu'on envisage la genèse initiale de ces substances ou leur mode de synthèse actuel. Ces deux problèmes, que l'on sépare avec juste raison, lorsqu'on traite de la vie organisée, sont malheureusement confondus dès que l'on discute de l'origine d'un composé chimique organique.

(1) Nous préparons d'ailleurs actuellement en collaboration avec M. Max Polonovski, un travail sur cette question.

On a d'ailleurs apparenté étroitement en biologie ces divers aspects de la question, en montrant que l'ontogénie reproduisait la phylogénie, mais avec une rapidité extrême de transformation dont le mécanisme (1) relèverait de l'hérédité, c'est-à-dire de la « mémoire biologique. »

Nous transposerons cette loi en biochimie, et c'est à un mécanisme du même ordre que nous croyons pouvoir faire appel pour relier entre elles la genèse d'une substance organique quelconque et sa formation actuelle dans le monde végétal.

Quel qu'ait été le processus employé à l'origine par la plante pour amener une substance au stade de complexité que nous lui voyons aujourd'hui, le mode de formation actuel n'en est qu'une réplique infiniment accélérée, réplique à tel point rapide que nous restons impuissants à percevoir la moindre étape intermédiaire, et que la synthèse nous en paraît souvent instantanée.

Aussi le seul problème que nous ayons le droit de nous poser, et que nous traiterons ici, est celui du processus « phylogénique » des composés organiques dans la nature, et plus spécialement celui des matières premières dont la plante se sert habituellement pour ses synthèses actuelles. Mais rechercher expérimentalement le processus « ontogénique » de cette formation nous paraît tout à fait utopique.

De ces directives très générales, nous ne retiendrons aujourd'hui que cette conclusion pratique, et nous l'appliquerons à l'étude plus particulière des alcaloïdes végétaux.

Il est peu de composés chimiques qui aient suscité plus nombreuses recherches que les alcaloides, travaux de tous genres — botaniques, chimiques, pharmacodynamiques, thérapeutiques, toxicologiques — et dont les moindres et les moins importants n'étaient pas ceux qui avaient pour but d'éclairer le mystère de leur constitution. Tout, dans ces substances, était sujet à problèmes variés et curieux, tout, jusqu'à la définition même de ces corps.

Qu'est-ce donc, en effet, exactement qu'un alcaloïde?

C'est en 1803 que, pour la première fois, Derosne (2) isolait le principe curatif d'une plante, la morphine, dans l'opium. Il en démontrait la nature azotée, basique. Sertuerner (3) peu après confirmait l'existence de bases végétales. Le « principe dormitif » de Molière était isolé et concrétisé en une substance bien cristallisée, à composition centésimale bientôt parfaitement établie. Le premier pas était ainsi franchi dans cette voie de recherches et toute une pléiade de nouvelles bases végétales ne tardèrent pas à surgir les unes à la suite des autres.

Principe azoté, basique, extrait des plantes, actif en propriétés pharmacodynamiques, voilà ce qu'était un alcaloïde, lorsque

(1) Cf. la Tachygénèse, E. PERRIER et C. GRAVIER, *Ann. Sc. Nat.* (8), 1902, t. 16.

(2) DEROSNE, *Ann. Chem.*, 1803, t. 45, p. 257.

(3) SERTUERNER (et SEGUIN), *Ann. Chem.*, 1805, t. 92, p. 225 et *Gilberts Ann.*, 1817, t. 55, p. 61.

Königs (1), en 1880, crut pouvoir déduire de ses travaux sur la constitution de ces corps, que la plupart des bases végétales fournissaient, comme produit de décomposition, des substances renfermant un groupement pyridique ou quinoléique, et proposa de limiter les alcaloïdes aux seules bases végétales possédant un pareil noyau : conicine, pipérine, quinine, etc. Mais bientôt de nouvelles recherches ne tardèrent pas à mettre en lumière des noyaux de constitution toute différente tels que ceux des bases xanthiques (caféine, théobromine), que les remarquables travaux de E. Fischer allaient rattacher au noyau « purine » ; tels aussi ceux de la papavérine, de la narcotine et de l'hydrastine qui se révélaient dérivés de l'isoquinoléine, tel encore celui de la pilocarpine apparentée à la glyoxaline, celui de l'harmine provenant de l'indol. La morphine considérée d'abord par Knorr comme une oxazine, puis comme une isoquinoléine un peu spéciale, était de toute façon une base à noyau hétérocyclique : d'où l'élargissement de la délinition proposée par Königs : *les alcaloïdes sont des bases végétales contenant un noyau hétérocyclique azoté.*

Il fallut vite abandonner également cette définition. Le nombre toujours croissant d'alcaloïdes à chaîne azotée ouverte, véritables amines aliphatiques : colchicine, hordénine, mezcaline, adrénaline, choline, muscarine, etc., brisait le cadre trop étroit dans lequel on les voulait enfermer.

On en était arrivé à un point où une définition uniquement basée sur la constitution, perdait toute précision, tout sens limitatif. On accordait le nom d'alcaloïdes à presque toutes les substances organiques naturelles douées de propriétés basiques attribuables à l'azote. Clautriau (2) renonçant délibérément à une définition purement chimique, proposa de réserver le nom d'alcaloïdes aux substances organiques azotées, à propriétés alcalines plus ou moins marquées, *et résultant de la destruction des matériaux plastiques à l'intérieur de la cellule*, délinition que Winterstein et Trier, après Pictet, reprenaient en ces termes :

« Composés azotés qui apparaissaient pendant la formation ou la dégradation des matières albuminoïdes et *constituées de telle façon que les H actifs du radical basique soient bloqués* et ne puissent plus servir à la reconstitution des substances protoplasmiques. » (3).

Cette définition repose sur des données des plus hypothétiques, elle n'a pour elle ni le bénéfice de la clarté ni celui de la précision (4).

En présence de telles difficultés, la question se pose de savoir si, en général, on peut demander à une simple définition classificatrice, la même précision et la même rigueur qu'on exige d'une définition mathématique ou logique, qui doit être absolument

(1) Königs, *Studien über alkaloïde*, 1880, p. 31.

(2) Clautriau, *Recueil de l'Institut botanique d'Errera*, 1902, t. 5, p. 1.

(3) Winterstein et Trier, *Die alkaloïde*, 1910, p. 309.

(4) Cette définition ne permettrait pas d'englober la mezcaline, amine primaire (Voir plus loin).

adéquate au concept qu'elle exprime? Une classification ne s'appuie jamais sur une seule propriété précise, mais sur un ensemble de points communs. Elle ne cesse pas d'être juste, ou plutôt d'être commode, s'il reste quelques indéterminations, quelques termes de passage qui empiètent sur les limites fixées. Aussi nous semble-t-il qu'aucune ambiguïté ne pourra subsister sur la classe de composés dont nous parlons si nous la définissons de la manière suivante :

Les alcaloïdes sont des substances organiques azotées, pour la plupart de la série cyclique, à réaction plus ou moins basique, que l'on rencontre dans les plantes (et accessoirement dans les organismes animaux), le plus souvent douées d'une forte activité physiologique et pharmacodynamique, et possédant un ensemble de réactions communes vis-à-vis de certains réactifs chimiques.

Mode de formation

Nous pouvons aborder maintenant l'étude du mode de formation de ces principes végétaux.

Dans une excellente monographie que M. A. Goris consacrait aux alcaloïdes et glucosides, il posait dès le début la question en ces termes. « Les alcaloïdes ne sont-ils pas une étape dans l'édification de la molécule albuminoïdique ou bien au contraire des albumines en voie de dégradation? » Matériaux utiles à l'édification des molécules protéiques, ou déchet provenant de la décomposition de ces mêmes molécules. Question que Clautriau résumait déjà en ces mots : Anabolisme ou catabolisme? en prenant nettement position pour cette dernière voie.

Si l'on a cru pouvoir limiter à ces 2 hypothèses la genèse des alcaloïdes, c'est que des liens chimiques étroits semblent réunir alcaloïdes et albuminoïdes: nous commencerons donc par exposer ce premier côté de la question.

A. Pictet (1) a bien mis en évidence la parenté incontestable de constitution entre les différents alcaloïdes à noyau élucidé et les acides aminés issus de l'hydrolyse des matières protéiques. Ce sont là des données aujourd'hui classiques, ce qui me permettra d'être très bref.

Evidente est l'analogie entre la caféine, la théobromiue, etc., et le produit de dégradation purique des nucléoprotéides de la cellule. Frappante aussi la parenté entre les alcaloïdes de la pyrrolidine : stachydrine, hygrine, etc., et la proline; entre les alcaloïdes du groupe de l'indol : harmine, harmaline, et le tryptophane. Le rapprochement devenait moins visible pour les noyaux pyridiques et quinoléiques, ceux-là qui, autrefois, formaient la base principale des alcaloïdes (Voir schémas, page 1369).

Aussi Pictet, par une hypothèse des plus ingénieuses, fit-il

(1) A. Pictet, *Arch. des Sc. Phys. et Nat.*, 1905, p. 329-352; *Arch. der Pharm.*, 1906, t. 244, p. 389; *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 3771.

dériver respectivement ces deux noyaux, du pyrrol et de l'indol,

$H^3CN—CO$ / OC $C—NCH^3$ $>CH$ / $H^3CN—C—N$

Caféine.

$HN—CO$ / OC $C—NH$ $>CH$ / $HN—C—N$

Xanthine.

$H^2C—CH^2$ / H^2C $CH-CO$ / $N—O$ / CH^3 CH^3

Stachydrine.

$H^2C—CH^2$ / H^2C $CH-COOH$ / NH

Proline.

$C^2H^5-CH—CH-CH^2-C—NCH^3$ $>CH$ / CO CH^2 $HC—N$ / O

Pilocarpine.

$H^2N-CH—CH^2—C—NH$ $>CH$ / $COOH$ $HC—N$

Histidine.

CH CH / HC $C—C$ CH / H^3COC C C N / CH NH $C-CH^3$

Harmine.

CH CH^2 / HC $C—C$ $CH-COOH$ / HC C CH NH^2 / CH NH

Tryptophane.

c'est-à-dire, en dernière analyse, des acides aminés, proline et tryptophane.

A l'appui de cette conception il apporte le passage, réalisé expérimentalement, du noyau pyrrolique à la pyridine, du noyau indolique à la quinoléine et du noyau carbazolique à la phénanthridine. En faisant passer ces corps par un tube chauffé au rouge sombre, le N-méthylpyrrol donne la pyridine :

$HC—CH$ / HC CH / NCH^3 → CH / HC CH / HC CH / N

le N-benzylpyrrol, la 3-phénylpyridine :

$HC—CH$ / HC CH / $N-CH^2C^6H^5$ → CH / HC $C-C^6H^5$ / HC CH / N

le N-méthylindol, la quinoléine :

CH — CII CII
HC C CH → HC C Cii
HC C CH → HC C CH
CH NCH^3 — CH N

la méthylphtalimidine, distillée avec Zn, conduit à l'isoquinoléine.

Transposant cette réaction dans la formation *in vivo* de ces substances, Pictet attribuait an formol le rôle de méthylant intranucléaire. C'est le formol également qui, pour lui, serait le méthylant de tous les groupements OH et NH, ce qui rendrait compte de la seule existence des dérivés méthylés, à l'exclusion presque complète des autres alcoyles.

Pictet invoquait aussi, comme solides arguments de sa thèse, la fréquence dans les mêmes plantes des bases pyridiques et pyrroliques associees : nicotine, tropine, etc.

La nicotine fut pour Pictet l'illustration de sa théorie.

Le pyrrol réagirait par 2 molécules avec un aldéhyde (formol) pour donner le dipyrrylméthane :

2 HC CH / HC CH / NH + HCHO → HC CH HC CH / HC $C—CH^2—C$ CH / NH NH

qui, par méthylation intranucléaire se transformerait en pyrrylpyridine :

CH HC CH
HC C—C CH
HC CH, NH
N

Par transposition de 2H, hydrogénation et méthylation à l'azote pyrrolidinique on aboutirait à la lormule de la nicotine :

CH H^2C CH^2
HC C—HC CH^2
HC CH $N-CH^3$
N

Citons encore, à titre d'argument en faveur de la méthylation intranucléaire, la formation d'acide cynurénique, *in vivo*, chez le chien, après ingestion de tryptophane :

CH NH^2 — CII COH
HC C $C-CH^2-CH-COOH$ → HC C C-COOH
HC C CH → HC C CH
CH NH — CH N

Je pourrai encore signaler dans ce même ordre d'idées les formules rapprochées de l'acide oxyhygrique tiré de l'écorce du Croton Gubouga (1), et de la ricinine du ricin, tous deux de la famille des Euphorbiacées, et substances évidemment très voisines. La pre-

$$\begin{array}{ccc} & H^2C\text{——}CHOH \\ HOOC\text{-}HC & & CH^2 \\ & NCH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & C\text{-}OCH^3 \\ HC & & C\text{-}CN \\ HC & & CO \\ & NCH^3 \end{array}$$

Acide oxyhygrique. Ricinine.

mière est intimement liée aux bétaïnes, turicine et bétonicine :

$$\begin{array}{ccc} HO\text{-}HC\text{——}CH^2 \\ H^2C & & CH\text{——}CO \\ & N\text{-}(CH^3)^2\text{—}O \end{array}$$

La seconde, un alcaloïde proprement dit.

Remarquons que la réaction inverse est également possible, et que, dans certaines conditions, on peut voir un noyau pyrrolique dériver d'un groupement pyridique, par exemple, l'éther carbonique de la *d.*l-conhydrinone qui, par réduction alcaline, donne la 2-pyrrolidine-2-butane-β-one :

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 \\ H^2C & & CH^2 \\ H^2C & & CHCOC^2H^5 \\ & NCO^2C^2H^5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} CH^2\text{——}CH^2 \\ H^2C & & CH\text{-}CH^2COC^2H^5 \\ & NH \end{array}$$

Winterstein a repris la théorie de Pictet en rattachant la formation du noyau pyridique plutôt à la condensation des diamines provenant de la décarboxylation des acides diaminés

Ainsi la lysine conduirait à la cadavérine, et celle-ci à la pipéridine :

$$H^2N\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}\text{-}NH^2 \xrightarrow[-CO^2]{}$$

Lysine.

$$H^2N\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \xrightarrow[-NH^3]{} \begin{array}{ccc} & NH \\ H^2C & & CH^2 \\ H^2C & & CH^2 \\ & CH^2 \end{array}$$

Cadavérine. Pipéridine.

D'autre part Winterstein ne reconnaît au formol qu'un rôle de

(1) S. A. Goodson et H. W. B. Cleiver, *Journ. chem. Soc.*, 1919, t. 151, p. 323. Cette substance est étroitement apparentée avec la *l*-oxyproline isolée des matières protéiques.

méthylant indirect par sa transformation préalable en CH^3OH, qui serait, lui, le véritable agent de méthylation. Ce formol, la plante en trouverait une source inépuisable dans le travail de l'assimilation chlorophyllienne; dans les graines, par une réaction inverse de celle de la formation du glucose à partir de HCHO, ce seraient les sucres qui fourniraient ce formol nécessaire à former les alcaloïdes qui apparaissent au cours de la germination. Cependant, contrairement à l'assertion de Winterstein, le formol peut méthyler directement à chaud les amines (Eschweiler) et Hess (1) a bien montré que cette méthylation des alcamines était accompagnée d'une oxydation de la fonction alcool, l'aminoalcool devenant une aminocétone.

La réaction inverse fut également décrite depuis par Hess, Eichel et Uebrig (2), qui, décomposant la méthylpelletiérine par l'acétate de semicarbazide en solution alcoolique, obtinrent la formaldéhyde-semicarbazone et l'alcool secondaire de la base déméthylée :

CH^2 ; H^2C ; CH^2 ; H^2C ; $CH-CH^2COCH^3$; $N-CH^3$ $\xrightarrow[-NH^3]{}$ CH^2 ; H^2C ; CH^2 ; H^2C ; $CH-CH^2-CHOH-CH^3$; NH

Méthylpelletiérine.

Chimiquement rien ne s'opposait donc à considérer que le formol pouvait jouer le rôle de méthylant des OH et NH et même de méthylant intranucléaire, permettant le passage du noyau pyrrolique au noyau pyridique.

C'est encore au formol que Pictet (3) fait appel pour obtenir, par condensation, une isoquinoléine à partir de la phénylpropylamine. Il emploie à cet effet le méthylal et HCl, qu'il fait agir sur cette dernière base et ses dérivés :

CH^2 ; C ; CH^2 ; C H ; NH^2 ; O ; HCH $\rightarrow$ CH^2 ; CH^2 ; NH ; CH^2

La parenté du noyau isoquinoléique avec les acides aminés phénylalanine, tyrosine (ou oxytyrosine), est ainsi bien mise en évidence (4). Nous reviendrons sur ces modes de passage, si

(1) Hess, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 4104.
(2) Hess, Eichel et Uebrig, *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 351.
(3) Pictet, *loc. cit.*
(4) Dernièrement Kondo et Ochiai, *Journ. Pharm. Soc. Japan*, 1923, t. **495**, p. 313 ont contesté les résultats d'expérience de A. Pictet, affirmant qu'ils ne sont pas arrivés à obtenir un noyau isoquinoléique par cette condensation.

fréquents dans la plante, à propos de la distribution des alcaloïdes dans les diverses familles végétales.

Mais déjà nous possédons suffisamment d'éléments pour admettre dans sa grande généralité *la parenté des divers noyaux alcaloïdiques avec les différents acides aminés connus*. Les derniers travaux n'ont fait que les confirmer.

Ainsi voyons-nous Perkin et Robinsou (1), élucidant la constitution des alcaloïdes du peganum harmala, l'harmine et l'harmaline, trouver un noyau indolique proche du tryptophane; et, bien mieux, identifier un dérivé de l'harmine, l'harmane, avec un corps obtenu par Hopkins et Cole (2), par oxydation de ce tryptophane :

H^3CO N NH C-CH^3

Harmine.

N NH C-CH^3

Harmane.

Cet harmane, nous allons le retrouver, dans d'autres plantes, comme alcaloïde fondamental : c'est la loturine, la colloturine, l'aribine, que tour à tour on identifie avec lui (3).

Bien plus encore! De la constitution qu'ils sont amenés à donner à l'harmine, éther méthylique d'un phénol, Perkin et Robinson sont conduits à rapprocher l'harmine non du tryptophane, mais de l'oxytryptophane, et, tel Le Verrier prédisant sa planète, ils prédisent l'existence, parmi les acides aminés naturels, d'un oxytryptophane, qu'Abderhalden et Baumann (4) isolent en 1908.

CH^2
HO CH-COOH
NH^2
NH

De même l'adrénaline a-t-elle donné lieu à la prévision d'une 3.4-oxytyrosine que Guggenheim croit avoir en effet isolé du Vicia faba (5) :

CH^2
HO CH-COOH
HO NH^2

Cependant il ne faudrait pas vouloir trop généraliser ces analogies. Des rapprochements aussi nets que ceux que nous venons d'énumérer n'existent pas toujours. Ainsi il est impossible de faire dériver directement du tryptophane les deux alcaloïdes de l'Evodia

(1) PERKIN et ROBINSON, *Journ. chem. Soc.*, t. **109**, p. 1602.
(2) HOPKINS et COLE, *Journ. Physiol.*, 1903, t. **29**, p. 451.
(3) SPAETH, *Monatshefte*, 1919, t. **40**, p. 351 et t. **41**, p. 401.
(4) ABDERHALDEN et BAUMANN, *Zeit. physiol. Ch.*, 1908, t. **55**, p. 412.
(5) GUGGENHEIM, *Zeit. physiol. Ch.*, 1913, t. **88**, p. 276.

rutæcarpa, l'évodiamine et la rutæcarpine, isolés par Asahina et Mayeda (1) :

Evodiamine. Rutæcarpine.

car l'azote tertiaire s'y trouve en position 2 et non 3 en rapport au C β de l'indol. De même l'ésérine, quoique possédant un noyau oxyindolique, ne semble pas dériver directement de cet acide aminé (2).

A côté de cette théorie qui fait dériver les alcaloïdes des acides aminés et qui est généralement admise à l'heure actuelle, mentionnons une ancienne hypothèse émise par Dunstan (3), dès 1887, reprise ensuite par Gadamer (4). Ces savants font ressortir l'étroite parenté de constitution qui existe souvent entre le noyau basique de l'alcaloïde et le groupement non azoté, le plus souvent acide, auquel il est lié dans la plante : acides citrique, malique, méconique, chélidonique, quinique, opianique, etc. Ils admettent que ces acides pourraient bien être à l'origine de la formation des alcaloïdes.

Ainsi Dunstan imaginait, par exemple, que l'acide malique perdant un carboxyle et s'oxydant en ac. oxyméthylène-acétique doublerait sa molécule en se cyclisant :

$$COOH{-}CH^2{-}CHOH{-}COOH \rightarrow CHOH{=}CH{-}CHOH \rightarrow$$

Ac. oxyméthylène-acétique.

$$\rightarrow$$

Ac. α-Pyrone-β-carbonique (ac. coumalique)

(1) Asahina et Mayeda, *Journ. Pharm. Soc. Japan*, 1916, n° 416.

(2) Cependant on pourrait peut-être la rapprocher d'un nouvel acide aminé $C^{11}H^{14}O^{3}N^{2}$, qu'Abderhalden et Sickel ont isolé au cours de l'hydrolyse de la caséine et qu'ils considèrent comme un oxyhydrotryptophane (β-Bz-oxy-Pr-dihydroindolylalanine) (*Ztschr. f. physiol. Ch.*, 1924, t. **138**, p. 108-117.

(3) Dunstan, *Pharm. Journ. Am. Trans.*, 1887, t. **18**, p. 716.

(4) Gadamer, *D. ch. G.*, 1914, t. **24**, p. 35.

L'acide coumalique, par l'action de NH^3, donnerait l'acide oxy-nicotinique :

```
      CH
    /    \
 HC       C-COOH
 |        ||
 OC       CH
    \    /
      NH
```

et par perte de CO^2 l'α-oxypyridine :

```
      CH
    /    \
 HC       CH
 |        ||
 OC       CH
    \    /
      NH
```

De même, l'acide chélidonique :

```
            CO
          /    \
       HC        CH
       ||        ||
 HOOC-C           C-COOH
          \    /
            O
```

se transformerait en acide chélidamique et en γ-oxypyridine :

```
      CO
    /    \
 HC        CH
 |         |
 HC        CH
    \    /
      NH
```

et l'acide méconique :

```
          CO                                              CO
        /    \                                          /    \
     HC        COH                                   HC        C-OH
     ||        ||      ->  en ac. dioxypicolique     ||        ||
HOOC-C         C-COOH                                HC        C-COOH
        \    /                                          \    /
          O                                               NH
```

On pourrait encore citer à l'appui de cette théorie l'acide citrazinique :

```
       COOH
        |
        C
      / | \
  HO    |   CH
 HOC    |   COH
      \ | /
        N
```

trouvé par V. Lippmanns dans des betteraves et vraisemblablement formé à partir de l'acide citrique.

L'acide quinique pourrait engendrer le noyau quinoléique (1) de la façon suivante :

CHOH — CH(OH) — CH^2 — $C(OH)CO^2H$ — CHOH — CH^2 —par oxydation→ CHOH — CH(OH) — CH^2 — CO — CHOH — CH^2

et par condensation avec HCHO, NH^3 et $CH^2COCH(OH)CHO$ (acétylglycolaldéhyde, (voir plus loin),

CHOH C(OH)-CH(OH)CHO, CH(OH), CH, CH^2, CH^2, C, CH^2, CHOH N →($-3H^2O$) CH C-CH(OH)-CHO, HOHC, C, CH, CH, C, CH^2, CH N

qui, éthérifié par CH^2O et après perte de H^2O, aboutirait

→ CH(-OH)CHO, H^3CO, N

au noyau quinoléique de la quinine.

Bien plus frappante encore est l'analogie de constitution, sur laquelle nous reviendrons bientôt, entre la copule azotée et le groupement non basique des alcaloïdes du groupe de la papavérine :

H^3CO, H^3CO, N et CH^2, H^3CO, H^3CO, C—

dans H^3CO, H^3CO, N, C, CH^2, OCH^3, OCH^3

Papavérine.

(1) Robinson, *Journ. chem. Soc.*, 1917, t. **111**, p. 887.

Certes, aucune des synthèses schématiques que nous venons de résumer n'a la prétention de reproduire le processus réel suivi par la plante dans l'élaboration de ses alcaloïdes, mais leurs auteurs considèrent à bon droit qu'une étape est franchie dans la résolution de ce problème lorsqu'ils indiquent une marche possible et réalisable de cette formation. C'est à ce but, et à ce but uniquement, que répondent les travaux spéculatifs que nous venons de citer ; car il n'est jamais entré dans l'esprit de ces savants que la plante pût employer les mêmes moyens que ceux dont nous nous servons dans nos laboratoires et qui demandent pour la plupart des températures élevées, des pressions intenses, des agents chimiques à grande puissance réactionnelle. La plante ne peut se servir que d'agents plus doux, mais aussi plus prompts, pour arriver au même but.

Les travaux de Robinson et de ses élèves ont ceci de particulier qu'ils nous apportent à l'appui de leurs hypothèses quelques résultats expérimentaux qui mettent en jeu des moyens dont la plante pourrait disposer pour réaliser ses synthèses. Un des plus beaux exemples nous est donné par la synthèse de la tropinone.

La tropinone

```
            CH————CH²
           /        |
      CH²           |
       |     NCH³—CO
      CH²           |
           \        |
            CH————CH²
```

est une cétone obtenue par oxydation de la tropine et de l'ecgonine. La synthèse de la tropine elle-même, réalisée par Willstätter, est aujourd'hui classique, mais les multiples étapes qu'elle nécessite la rendent bien trop compliquée pour qu'on puisse voir en elle une image de la formation de ce noyau dans la plante. Ajoutons, entre parenthèse, qu'elle n'a également que peu d'intérêt industriel, n'étant nullement économique.

Mais revenons à la formule de la tropinone. En l'examinant de près nous remarquons de suite qu'elle est symétrique et qu'en la décomposant par la pensée suivant les pointillés, nous la scindons en radicaux d'aldéhyde succinique, de méthylamine et d'acétone. Robinson a obtenu une éclatante confirmation de cette prévision : La condensation de l'acétone avec la méthylamine et la succinaldéhyde lui a donné des traces de tropinone, qu'il put mettre en évidence grâce à la faible solubilité du dérivé pipéronylidénique.

En remplaçant l'acétone par l'acide acétone-dicarbonique, ou plutôt par son sel de Ca, il obtint même en tropinone un rendement de 42 0/0.

De ses nombreuses recherches sur les alcaloïdes, deux points principaux vont servir de fil conducteur à Robinson pour étayer sa conception de synthèse générale phytochimique de ces bases végétales : l'élégante synthèse de la tropinone, et la facilité de condensation des grou-

pements $>$CH-CO- avec les carbinolamines $>$C(OH)-N- (résultant eux-mêmes de la condensation d'aldéhyde ou cétone avec NH^3 ou les amines). La production d'anhydro-cotarninacétone (Liebermann et Kropf, 1904, t. **37**, p. 211) en est un exemple typique :

$$\begin{array}{l} C^8H^6O^3\text{-CHOH} + CH^3\text{-COCH}^3 \\ \;| \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-NMe} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C^8H^6O^3\text{——CH-}CH^2\text{-CO-}CH^3 \\ \;|\qquad\qquad | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-NMe} \end{array}$$

Cette réaction s'opère, en effet, à la température ordinaire, en solution aqueuse, sans aucun agent de condensation.

Généralisant ces principes directeurs et, prenant comme matières premières NH^3, HCHO, quelques acides aminés (ornithine, lysine) et des produits de dégradation des hydrates de carbone, Robinson construit, d'une façon spéculative bien entendu, la majeure partie des alcaloïdes connus. Comme chaînon hydrocarboné il utilise surtout l'acide citrique, source d'acétone et d'acide acétonedicarbonique (1), mais souvent n'hésite pas à faire appel à des produits de dégradation inconnus de pentoses ou méthylpentoses comme l'acétylglycolaldéhyde CH^3.CO.CH(OH).CHO dont il fait dériver les noyaux quinoléiques et isoquinoléiques.

Le méthylpentose CH^3.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CHO donnerait par oxydation CH^3.CO(CHOH)^{2}CHO qui lui-même s'oxyderait en acétylglycolaldéhyde. Ce dernier, condensé avec l'acide acétonedicarbonique donnerait :

$$CH^3.CO.CH(OH).CHO + CO^2H.CH^2.CO.CH^2.CO^2H \longrightarrow CH^3.CO.CHOH.CHOH.CH^3$$

qui en présence de HCHO et NH^3 conduirait au composé suivant :

$$\begin{array}{c} \quad CO \\ \;/\quad\backslash \\ HOCH\quad CH^3 \\ |\qquad\qquad \\ HOCH\quad CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \\ \backslash\quad / \\ CH^2 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} \quad CO \\ \;/\quad\backslash \\ HOCH\quad CH^2 \\ |\qquad | \\ HOCH\quad C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \\ \backslash\quad / \\ CH^2 \end{array}$$

Par perte de $2H^2O$ ce dernier aboutirait au corps A :

$$\begin{array}{c} \quad C(OH) \\ /\!/\quad\backslash \\ HOC\quad CH \\ |\qquad \| \\ HC\quad C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \\ \backslash\!\backslash\quad / \\ CH \end{array}$$

(A)

(1) La décomposition photochimique en acétone de l'acide citrique en solution à 5 0/0 en présence de 1 0/0 d'oxyde d'urane a été constatée par Seekamp, *Ann.*, 1893, t. **278**, p. 374 ; et Lippmann, t. **26**, p. 3057, trouve l'acide acétonedicarbonique dans la décomposition spontanée du trisaccharate de Ca. Collie, t. **63**, p. 329 et **91**, p. 1806, isole également une diacétylacétone et d'autres polycétones dans la plante.

qui par oxydation donnerait le corps B :

$$\begin{array}{c} C(OH) \\ HOC \quad CH \\ HC \quad C\text{-}CH^2\text{-}CHO \\ CH \end{array}$$

(B)

(A) serait l'origine du noyau isoquinoléique, et (B) le point de départ de la copule non azotée des alcaloïdes de ce groupe. Nous voyons que, contrairement à la théorie de Dunstan-Gadamer, Robinson fait dériver ici le groupement non azoté du noyau basique, par oxydation. Cette manière de voir est en parfait accord avec l'oxydation des acides aminés réalisée *in vitro* par Dakin (1), à l'aide de H^2O^2 en présence de traces de sulfate ferrique :

$$\begin{array}{c} R\text{-}CH\text{-}NH^2 \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow R\text{-}CHO$$

ou par Strecker (2). Schweitzer a montré également que la tyrosinase, en présence d'alcalis (CaO) oxydait le glycocolle en HCHO, CO^2, et NH^3, et que cette réaction était accélérée par la chlorophylle (3).

Nous ne suivrons pas Robinson dans la longue schématisation très théorique de ses multiples synthèses, A titre d'exemple nous signalerons uniquement celle de ses constructions spéculatives qui se présente comme la plus plausible.

En appliquant la méthode d'oxydation-méthylation conjuguée de Hess, aux acides aminés. l'ornithine :

$$\begin{array}{c} H^2N\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle NH^2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH + HCHO \end{array}$$

conduirait à $CH^3\text{-}HN\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO$ qui se cycliserait en N-méthyloxypyrrolidine

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \qquad\quad >N\text{-}CH^3 \\ CH^2 - CHOH \end{array}$$

Condensé avec l'acide acétonedicarbonique, ce composé donnerait l'hygrine :

$$\begin{array}{c} H^2C - CH^2 \\ H^2C \quad CHOH \\ NCH^3 \end{array} + \begin{array}{c} COOH \quad COOH \\ CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H^2C - CH^2 \\ H^2C \quad CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ NCH^3 \end{array}$$

(1) DAKIN, *J. Biol. Chem.*, 1906, t. 1, p. 171.
(2) STRECKER, *Ann.*, 1862, t. 123, p. 363.
(3) SCHWEITZER, *Zeits*, 1916, t. 78, p. 37.

ou, suivant le schéma suivant, la cuskhygrine :

$$\begin{array}{c} CH^2\text{—}CH^2 \\ CH^2 \quad CHOH \\ NCH^3 \end{array} + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO\text{-}CH^2\text{-}COOH \end{array} + \begin{array}{c} H^2C\text{—}CH^2 \\ HOCH \quad CH^2 \\ NCH^3 \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c} H^2C\text{—}CH^2 \\ H^2C \quad CH \\ NCH^3 \end{array}\text{——}\begin{array}{c} CH \\ CO\text{-}CH^3 \end{array}\text{——}\begin{array}{c} H^2C\text{—}CH^2 \\ HC \quad CH^2 \\ NCH^3 \end{array}$$

L'action de 2 molécules de HCHO, au lieu d'une, sur l'ornithine, conduit à une dioxypyrrolidine

$$\begin{array}{c} H^2C\text{—}CH^2 \\ HOCH \quad CHOH \\ NCH^3 \end{array}$$

qui, toujours par condensation avec l'acide acétonedicarbonique engendrerait la tropinone, l'ecgonine et tous les alcaloïdes des solanées et des érythroxylées.

En prenant comme point de départ la lysine à la place de l'ornitine, on arrive à la pelletiérine, à la pseudopelletiérine, etc...

Si séduisantes que soient ces visions synthétiques, nous ne devons pas perdre de vue leur caractère par trop spéculatif. En réalité Robinson n'a fait que joindre aux théories précédemment élaborées le choix judicieux de l'acide acétonedicarbonique comme agent réactionnel. Ainsi que Pictet et Winterstein il remonte aux acides aminés. Comme Dunstan, il cherche dans les chaînons hydrocarbonés sur lesquels il fait réagir NH^3, HCHO, les éléments constitutifs des alcaloïdes. Mais il est une partie du problème qui reste complètement dans l'ombre, c'est l'origine même des acides aminés auxquels en dernière analyse tous ces auteurs ont presque toujours fait appel.

C'est là, croyons-nous, le point délicat de toute la question, et peut-être celui dont la résolution donnerait la clé de tout le mécanisme génétique des substances azotées de la plante.

Il faut à notre avis, en effet, faire une distinction très nette entre *l'analogie de constitution* et *l'idée de filiation*, deux notions que l'on confond à tort. Cette confusion provient de ce fait que l'on considère implicitement comme solidaires l'hypothèse de formation des bases, et celle qui a trait à leur rôle. Lorsqu'on ne veut voir dans ces corps qu'un produit final de dégradation des albumines, ou une étape dans leur décomposition (étape susceptible à son tour d'être dégradée en termes plus simples), on trouve tout naturel d'admettre que la similitude de formule relevée entre ces deux classes de substances est due à une filiation directe de la molécule protéique à l'alcaloïde (1).

(1) Cette façon de voir consacrerait la théorie de Clautriau sur la

Mais la preuve de l'origine protéique des alcaloïdes n'est pas encore apportée, et nous devons nous demander si nous avons bien le droit de faire dériver la solution d'une question purement chimique, telle que le processus de formation des alcaloïdes, des hypothèses plus ou moins finalistes sur leur rôle ou leur distribution botanique.

En effet, de ce que l'hordénine, par exemple, possède une formule très voisine de la tyrosine, nous ne sommes pas encore autorisés, *ipso facto*, à déduire que notre alcaloïde dérive de cet acide aminé. Ces deux composés pourraient fort bien provenir d'une *formation parallèle* et être, l'un comme l'autre, le résultat d'une synthèse primitive de la part de la plante, ou, encore, l'un et l'autre des produits du métabolisme des protéiques.

Les conceptions schématiques de Robinson, dans ses essais de Phytosynthèses, ne viennent-elles pas plutôt en confirmation de cette façon de voir? Lorsque nous le voyons construire de toutes pièces, en partant d'un méthylpentose dégradé, d'acide acétonedicarbonique, de formol et d'ammoniaque, la dioxyphényléthylamine (v. p. 1378) qui pour lui doit former le noyau isoquinoléinique, contenu dans toutes les bases de ce groupe, il ne fait plus dériver l'alcaloïde de l'oxytyrosine, qui est cependant de formule si voisine :

$$(HO)_2C_6H_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \xleftarrow{-CO_2} (HO)_2C_6H_3{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH$$

Dioxyphényléthylamine (oxytyramine). Oxytyrosine.

On a trop voulu lier l'hypothèse de la formation des alcaloïdes à celle de leur rôle, et comme naturellement nous avons l'habitude de rapporter les acides aminés aux albumines dont nous les faisons dériver par hydrolyse, c'est toujours dans les constituants de la molécule protéique que l'on a cherché l'origine des bases végétales. Mais en est-il toujours ainsi dans la plante? Celle-ci qui crée ses albumines de toutes pièces peut aussi construire ses acides aminés. Pourquoi alors ne pourrait-elle pas édifier également son alcaloïde, indépendamment de son albumine.

généralité de présence des alcaloïdes dans le monde végétal. Clautriau, en effet, émit l'hypothèse que les bases végétales étaient un produit *constant* de la dégradation intracellulaire des matières albuminoïdes, mais un produit souvent instable, se décomposant parfois à son tour avec une grande rapidité, ce qui empêcherait de l'isoler, quelquefois même d'en soupçonner la présence. Il résulterait de cette hypothèse que le poids d'alcaloïde contenu dans une plante à un stade de végétation quelconque, représenterait seulement la différence entre la quantité d'alcaloïde qui a été formée et celle qui a été détruite à ce moment.

Clautriau attire en outre l'attention sur le fait que les méthodes dont on se sert pour caractériser la présence d'un alcaloïde dans une plante, ne conviennent d'une manière très générale qu'aux bases possédant un noyau hétérocyclique stable (pyridique, isoquinoléique, etc.) et que nombre d'alcaloïdes de constitution très différente pourraient échapper à nos investigations.

On pourrait nous objecter que cela ne semblerait pas conciliable avec « la Sagesse de la Nature », de construire synthétiquement un déchet inutile? Mais pourquoi décréter *a priori* l'inutilité d'une substance dont le plus que l'on puisse dire est que son rôle nous échappe peut-être encore? Et surtout de quel droit subordonner à une vue étroitement finaliste tout le problème scientifique et expérimental de la genèse de l'alcaloïde ?

Principe de l'unité dynamique alcaloïdogène.

Pour pénétrer d'une façon plus intime le mécanisme de l'élaboration des alcaloïdes dans les plantes, nous allons maintenant aborder ce problème sous un autre point de vue. Nous chercherons à poser les conclusions qu'on peut tirer de la répartition de ces bases dans les différentes espèces végétales. et aussi de la coexistence dans une même plante de plusieurs alcaloïdes. On sait que c'est en somme le cas général et que bien rares sont les espèces ne contenant qu'un seul alcaloïde défini.

Depuis fort longtemps on a tenté d'établir un rapport entre la constitution chimique des alcaloïdes et la classification botanique généralement admise. Ces essais de rapprochement avaient été déjà ébauchés en un temps où bien peu de ces bases avaient leur formule élucidée, et « de grandes espérances furent alors fondées sur les progrès de la chimie organique ». Clautriau ajoute : « Cependant, d'après toutes les données chimiques acquises, un tel rapport n'existe pas et ne peut guère exister. » Je ne saurai entièrement souscrire à cette affirmation, si catégorique, et me permettrai d'être du nombre de ces « divers auteurs, qui semblent ne pas avoir encore complètement renoncé à cet espoir ». Car si tenté qu'on soit d'élargir la notion même du mot alcaloïde au delà du sens purement chimique, et de chercher avec les élèves d'Errera, dans la fonction physiologique de ces substances, leur caractère le plus essentiel, ce ne peut être une raison suffisante pour écarter délibérément tout un ensemble de faits d'expérience depuis longtemps acquis.

Or il est, tout d'abord, une donnée, qu'une multiplicité de faits nouveaux a, sans exception aucune, pleinement corroborée, c'est l'utilité de constitution fondamentale de tous les alcaloïdes qu'on trouve dans une même plante, dans une même espèce végétale. Toutes ces bases, aussi bien les principales que les secondaires, ont alors même noyau et ne diffèrent entre elles que par des modifications de détail, provenant uniquement de réactions secondaires. Cette loi très générale ne souffrait qu'une exception, l'existence dans l'opium de 2 groupes de bases, celui de l'isoquinoléine (type papavérine, narcotine) et celui du phénanthrène (type morphine, thébaïne). Cette exception n'existe plus depuis qu'on a découvert dans l'apomorphine et l'isothébaïne le pont qui réunit les deux groupes, et que les nouvelles formules admises pour tous ces alcaloïdes ont permis de fusionner ces 2 sous-groupes en un seul. (Voir tableau pages 1384 et 1385.)

La filiation qui unit les différents alcaloïdes d'une même plante prête cependant, à plusieurs interprétations : l'hypothèse la plus en

faveur voit dans ces bases, rangées par ordre de complexité croissante, les étapes d'une synthèse de plus en plus différenciée, les échelons intermédiaires représentant la marche successive de leur genèse. Ainsi l'hygrine serait un produit intermédiaire dans la formation de la tropine, de l'ecgonine, la pelletiérine dans celle de la granatoline, etc.

Mais lorsque nous concevons que la tropinone, par exemple, a pu se former dans la plante indépendamment de l'hygrine, comme le réalise la synthèse de Robinson, ne sommes-nous pas déjà obligés de rejeter, en même temps, l'hypothèse de la filiation de l'hygrine à la tropinone, par une réaction secondaire, en l'occurrence une oxydation fermant la chaîne cétonique?

Allons-nous admettre la réaction inverse, et l'ouverture secondaire de la chaîne? C'est tout aussi soutenable *a priori*, mais c'est encore une hypothèse inutile, et l'économie de pensée — véritable guide en ces vues spéculatives — ne nous incite-t-elle pas à voir dans ces corps les produits finaux, l'un et l'autre, de réactions parallèles, des figures d'équilibres également stables réalisées dans des conditions un peu différentes aux dépens des mêmes éléments primordiaux?

Nous allons prendre comme exemple les alcaloïdes du genre Anhalonium, de la famille des Cactacées. Ces bases forment un ensemble dont les relations ont été complètement élucidées par les récentes recherches de Späthe et de ses élèves; les 7 alcaloïdes isolés des diverses espèces d'Anhalonium, dont la constitution est aujourd'hui bien établie, sont étroitement apparentés l'un à l'autre, comme le montre le tableau ci-dessous.

Tyrosine. → Tyramine. → Hordénine (anhaline).

Mezcaline. Anhalamine. Anhalonidine.

Pellotine. Anhalonine. Lophophorine.

Ce tableau nous suggère 3 remarques :

1° L'étroite analogie de constitution de l'anhaline (identique à

(1) Spaeth, *Monatshefte*, 1919, t. 40, p. 35.

Papavérine.

Landanosine.

Palmatine.

Corydine.

Glaucine.

CH^2 CH^2 H^2C O O $N(CH^3)^2$ OCH^3 CH^2 COOH CO OCH^3 OCH^3

Narcéine.

CH^2 H^3CO CH^2 H^3CO $N\text{-}CH^3$ CH^2 CO CH^2 O CH^2 O

Cryptopine.

CH^2 CH^2 H^3CO $N\text{-}CH^3$ CH CH^5 HO H^3CO

Isothébaïne

CH^2 CH^2 O H^2C O NCH^3 CH CH-O-OC OCH^3 OCH^3

Hydrastine.

CH^2 CH^2 O H^2C O NOH CH C HC C C OCH^3 OCH^3

Berberine.

CH^2 CH HOH-C CH CH^2 CH $N\text{-}CH^3$ C C CH O CH^2 C HO

Morphine.

l'hordénine) et de la tyrosine. On peut rapprocher également de cette base la tyramine de l'ergot de seigle, paraoxyphényléthylamine, qui pourrait être considérée comme le terme de passage entre la tyrosine et l'alcaloïde, par décarboxylation. A l'appui de cette thèse, Pictet signale le fait intéressant de l'existence dans le Syndesmon thallictroides d'un alcaloïde isolé par F. S. Beattie (1) qui contiendrait encore le groupement carboxyle de l'acide aminé dont il dériverait. La formule assignée à ce corps :

CH
C-COOCH³
N
COH

en fait l'éther méthylique d'un acide oxyisoquinoléique que l'on pourrait rattacher à la phénylalanine suivant le schéma :

CH² CH-COOH NH² —(+ 2 HCHO + O²)→ CH C-COOCH³ N COH + 2 H²O

2° La deuxième remarque qui s'impose est l'analogie de constitution de la meczaline, à chaîne latérale ouverte, avec les autres alcaloïdes isoquiuoléiques qui paraissent en dériver par l'intermédiaire d'un composé où le OCH³ est remplacé par OH ainsi que le montre le schéma suivant :

HO, H³CO, OCH³, CH², CH², NH² —(HCHO)→ Anhalamine (HO, H³CO, H³CO, CH², CH², NH, CH²)

—(CH³CHO)→ Anhalonidine (HO, H³CO, H³CO, CH², CH², NH, CH, CH³)

Des méthylations secondaires pourraient ensuite porter soit sur les OH, soit sur la fonction aminée, suivaut les vues générales de Pictet.

3° L'anhaline est, de tous les alcaloïdes des Cactacées, le seul monophénol, se distinguant ainsi nettement des six autres, qui portent 3 fonctions phénoliques, libres ou éthérifiées. Fait curieux, et qui mérite l'attention, l'auhaline se trouve dans une espèce assez

(1) Beattie, *Ann.*, 1909, t. 40, p. 415.

spéciale d'Anhalonium, l'Anhalonium fissuratum, alors que tous les autres alcaloïdes ont été isolés des Anhalonium Lewinii et Williamsii. Peut-être les botanistes seront-ils amenés un jour à trouver que cette différence est due à des divergences morphologiques suffisantes pour ne plus considérer ces espèces comme tout à fait voisines.

Mais, quoi qu'il en soit, pour expliquer une évolution de l'alcaloïde du stade anhaline à celui de la mezcaline ou des autres bases hétérocycliques, il faut nécessairement supposer une oxydation du noyau monophénolique en triphénol 1.2.3. Certes, nous avons de multiples exemples légitimant *a priori* cette manière de voir : la création par oxydation d'une fonction phénolique en ortho d'un OH déjà préexistant est souvent signalée, dans la synthèse classique de l'alizarine notamment. Une autre analogie nous est fournie par la transformation de la tyrosine et même de la phénylalanine en acide homogentisinique, constatée *in vivo* chez les alcaptonuriques.

CH^2 — $CH-COOH$ — NH^2 — HO → HO — CH^2 — COOH — OH

Mais ces noyaux pyrogalliques se forment peut-être directement et on pourrait les rapprocher du composé hypothétique que Robinson formule au cours de sa synthèse du noyau isoquinoléique, (voir plus haut).

Dans tous les cas, ce serait toujours l'action du formol qui provoquerait secondairement la fermeture de la chaîne et les méthylations (directement ou indirectement). L'examen seul des formules de l'anhalamine et de l'anhalonidine, de cette dernière et de la pellotine, de la lophophorine et de l'anhalonine en sont la preuve la plus convaincante.

Ceci, à première vue, paraît en contradiction formelle avec la loi très générale que nous posions au début même de cette causerie, à savoir : l'impossibilité de mettre en évidence les étapes intermédiaires d'une synthèse, que le végétal réaliserait d'emblée, grâce à l'habitude acquise au cours de la phylogénie. La plante créerait ainsi directement le composé amené à son dernier état de complexité « évolutionnée ». Cette contradiction n'est qu'apparente, car nous devons distinguer la formation du noyau principal, pour ainsi dire, du squelette fondamental qui relève, lui, de la loi biogénétique et les modifications secondaires que ces corps, une fois formés, subissent naturellement en présence des agents réactionnels qui se trouvent autour d'eux dans la plante. Ces réactions subséquentes peuvent aussi bien conduire à une simplification apparente de l'édifice (oxydation, réduction, hydrolyse) qu'à une complication nouvelle (fermeture de chaîne, condensation, méthylation) la plupart de ces transformations étant d'ailleurs réversibles.

En résumé, ce que nous constatons d'une façon tout à fait générale, c'est l'*unité de constitution du squelette principal de tous les alcaloïdes d'une même espèce végétale*, ce que nous traduirons par

« *l'unité dynamique alcaloïdogène* » de l'espèce, sans préjuger du mode de formation de ces bases.

Il y avait deux manières de poursuivre la généralisation de ce principe : soit en étudiant les constitutions des alcaloïdes isolés de familles végétales voisines, soit en recherchant des rapprochements morphologiques entre des familles contenant le même alcaloïde ou des alcaloïdes de constitution voisine.

On a signalé depuis fort longtemps la diffusion, parmi les familles botaniques les plus éloignées, de certains alcaloïdes de formules relativement très simples (triméthylamine, choline, bétaïnes, pyrrolidine) que Pictet rassembla sous la dénomination de *Protalcaloïdes*. Ceci allait à l'encontre d'une systématisation rigoureuse classant les diverses espèces végétales d'après la constitution de leurs alcaloïdes. On pouvait cependant admettre, à la rigueur, que ces bases n'étaient que les débris d'une dégradation ultime et, par suite, sans signification du point de vue qui nous intéresse, ou bien au contraire les considérer comme les matières premières mises à la disposition des diverses familles et dont celles-ci feraient des complexes plus différenciés. Mais comment expliquer la diffusion d'une base de complexité moléculaire telle que la berbérine, répandue dans les familles aussi diverses que les Renonculacées, les Papavéracées et les Rutacées? Et le fait trouvé par M. Fourneau que la yohimbine, l'alcaloïde du Yohimbe et du Quebracho se trouve dans une Apocynée et dans une Rubiacée.

Serrons le problème de plus près : attachons-nous un instant aux très nombreux alcaloïdes des Papavéracées et des Fumariacées, familles botaniques si voisines. Sur la quarantaine d'alcaloïdes que l'on a caractérisés dans ces diverses espèces, plus de 25 ont actuellement leur formule à peu près élucidée et on ne peut pas ne pas être frappé de la grande similitude de constitution que l'on rencontre dans toutes ces bases (Voir tableau, p. 1384-1385). Ce que l'on constate, tout d'abord, nous l'avons déjà signalé, c'est l'analogie de formule entre le groupement basique et le groupement non azoté. De plus, en supposant que les alcaloïdes dérivent de la condensation de ces deux groupements, avec ou sans formol, on voit qu'en faisant simplement varier les positions stériques de ces 2 noyaux l'un par rapport à l'autre, nous obtenons tous les types de formule que l'on a caractérisés jusqu'à présent. Suivant que nous faisons tourner le noyau benzénique du groupement non azoté de 180° autour d'un axe passant par le CH^2 de liaison ou autour du carbone d'attache de ce même noyau à la chaîne latérale, nous avons 3 manières de représenter la formule de la Papavérine; et à partir de ce squelette, si des condensations secondaires réunissent les différents groupements, nous avons en effet les formules de la Laudanine et Laudanosine, de la Palmatine (Corypalmine, Columbamine, Jatrorrhizine), de la Cryptopine (Allocryptopine et Protopine), de la Corydaline, (Corycavine, et Bulbocapnine), de l'Apomorphine, de l'Isothébaïne, de la Morphine elle-même, (Codéine et Thébaïne), de la Corytubérine (Corydine), de la Glaucine (et Dicentrine), de la Narcotine (et Gnoscopine), de la Narcéine et enfin

de l'Hydrastine et de la Berbérine. Cette dernière, apparentée ainsi étroitement par sa constitution avec les autres alcaloïdes des Papavéracées, peut servir de trait d'union entre toutes les familles dans lesquelles on l'a rencontrée et que l'on peut au point de vue morphologique pur rattacher à un même groupe général que Bronguart intitulait les « Polycarpiques » et qui a été étendu et généralisé depuis par de nombreux botanistes (Hallier).

Ce groupe qui s'étend des renonculacées aux berbéridées, en passant par les meuispermacées, les anonacées, et auquel nous croyons pouvoir rattacher les papavéracées et les fumariacées, peut-être aussi quelques rutacées (genre xanthoxylon), comprend donc des alcaloïdes à noyau isoquinoléique conjugué à un noyau désazoté, paraissant provenir de la même origine. Quelle que soit l'opinion que l'on adopte au sujet du mécanisme de formation de ces bases, il n'en demeure pas moins évident qu'il y a là plus qu'une coïncidence, mais une particularité commune qui doit relever d'un processus unique : *la production d'alcaloïdes de formules compliquées si voisines est en quelque sorte la signature d'un* DYNAMISME UNIQUE *incontestable.*

De nombreux exemples puisés dans d'autres groupes pourraient venir appuyer cette remarque. Ne voyons-nous pas chez les papillonacées le groupement nitrile ou isocyanique intervenir dans la constitution de nombreux alcaloïdes et glucosides ? (ésérine, cytisine, amygdaline, etc.)

Nous ne pouvons cependant pas ériger en loi générale cette *similitude du dynamisme alcaloidogène des familles voisines.* Ce n'est que très schématiquement que nous pouvons, parallèlement à l'évolution du monde végétal, relever une complexité croissante des noyaux alcaloïdiques ; bases simples, aliphatiques, bétaïnes, chez les cryptogames, amines grasses dans les chaines latérales (éphédrine, taxine) chez les gymnospermes, et enfin, chez les phanérogames supérieures, les divers noyaux hétérocycliques que nous avons vus précédemment. Mais dans le détail nous ne pouvons pas trouver de règle stricte ; car il est indéniable que la production des alcaloïdes est sous la dépendance d'un très grand nombre de facteurs extérieurs : climat, nature du sol etc., qui, maintenant encore, influent notablement sur la concentration de ces bases dans la plante, mais qui à l'origine de leur genèse, ont dû influer sur l'orientation synthétique elle-même! D'autre part, l'élaboration d'un même alcaloïde par des espèces végétales très éloignées les unes des autres dans les classifications botaniques (yohimbine des rubiacées et apocynées, caféine, des ternstrœmiacées, rubiacées, sapindacées, aquifoliacées, nyctagyuacées et sterculiacées, hordéuine des cactacées et des graminées, etc.) nous oblige à considérer que ces processus de synthèses n'ont pas évolué parallèlement au développement morphologique, et que ce sont souvent des phénomènes non spécifiques au cours du métabolisme des substances azotées de la plante. La grande diffusion de la caféine (et bases du même groupe) a depuis longtemps fait considérer cet alcaloïde par M. G. Bertrand comme l'analogue de l'acide urique chez l'homme, c'est-à-dire comme un déchet du métabolisme des nucléoprotéides.

Nous nous heurtons donc, ici encore, à de grandes difficultés, dès que nous voulons généraliser une loi pour tous les alcaloïdes. Ce groupe très complexe paraît se refuser à toute systématisation univoque ; aussi ne peut-on que se rallier à l'opinion de Schmidt (1) (reprise également par M. A. Goris); à savoir que le *mode de formation des alcaloïdes ne saurait être uniforme* et doit varier avec chaque groupe de bases.

Si maintenant, en quittant le domaine un peu théorique des hypothèses, nous nous adressons aux expériences qui ont été tentées pour résoudre ces divers problèmes de synthèse phytochimique, nous allons voir que, là aussi, les quelques rares données que l'on possède actuellement sont discordantes et ne se laissent pas unifier en une théorie rigide.

La seule vérification expérimentale que l'on ait réalisée dans cette voie fut celle de Ciamician et Ravenna (2). Ces savants injectaient à des plantes porteuses d'alcaloïdes (datura, tabac), des composés pyridiques variés ; ils y déterminaient ensuite le taux des alcaloïdes.

Ces expériences ne furent guère concluantes, car, si une très légère augmentation fut constatée, cette dernière était beaucoup plus notable à la suite d'injection d'asparagine ou de glucose; ce qui plaiderait plutôt en faveur d'une origine aminoacide ou hydrocarbonée.

Remarquons que la seule intervention (l'injection en elle-même) pourrait suffire à accélérer le mécanisme formateur d'alcaloïdes comme le montrent les expériences d'annélation (Clautriau) (3).

La recherche des localisations des alcaloïdes dans les plantes n'a pu, elle non plus, orienter notre choix entre les différentes hypothèses de formation de ces corps; cependant, conjuguée avec l'étude des variations de ces différentes bases au cours de l'évolution de la plante, elle conduit à quelques indications intéressantes.

Dans cet ordre d'idées, nous avons cherché, M. Morvillez et moi (4), à résoudre à l'aide de la fève de Calabar (qui renferme 2 alcaloïdes très voisins, l'ésérine et la génésérine, N-oxy-ésérine) le problème suivant : quel est celui des deux alcaloïdes qui se forme le premier ? Est-ce l'ésérine qui par oxydation donnerait la génésérine ou bien au contraire, la génésérine qui apparaîtrait la première et se réduirait ensuite en ésérine.

Les deux processus étaient également probables et explicables. La plante possède suffisamment de substances réductrices (hydrates de carbone) elle contient d'autre part des oxydases dont nous démontrions la présence dans la fève et qui nous permettaient *in vitro* le passage de l'ésérine en génésérine. D'après l'étude de la localisation différentielle de ces deux bases dans des fèves que nous avons fait germer, nous avons cru pouvoir conclure à l'apparition primitive de la génésérine, l'ésérine se révélant plus éloignée des points végétatifs de la racine que la génésérine et les cellules les

(1) Schmidt, *Apoth. Zeit.* 1907, t. **22**, p. 211.
(2) Ciamician et Ravenna, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1912, t. **25**, p. 404.
(3) *Loc. cit.*
(4) Morvillez et Polonovski, *C. R. Soc. biol.*, t. **85**, p. 183.

plus jeunes donnant les réactions de la génésérine (réduction intense du chlorure d'or). Ces résultats furent beaucoup moins nets en ce qui concerne les feuilles (1).

On a constaté dans le même ordre d'idées que la brucine apparaissait dans les strychnées avant la strychnine.

Dans ces deux cas, par conséquent, nous voyons le composé le plus différencié apparaître le premier et se dégrader ensuite en une substance de complexité moindre, ce qui est contraire à l'opinion courante d'après laquelle les corps les plus simples seraient des échelons intermédiaires dans la synthèse du produit à poids moléculaire plus élevé.

On a dans cette constatation une confirmation d'une théorie depuis longtemps émise par mon père, M. Max Polonovski, et dont la loi biogénétique, que nous avons posée dès le début de cette causerie, donne l'explication la plus plausible. Cette théorie que l'on pourrait résumer sous le titre de *Synthèse d'emblée par préformation*, nous semble donner la meilleure image de la façon dont les processus s'accomplissent dans la nature vivante. Là nous voyons les réactions chimiques empreintes d'un cachet tout particulier.

Les plantes synthétisent d'emblée, suivant des types spécifiques, leurs complexes définitifs. Avec un minimum de matériaux, qu'ils soient simples ou compliqués, que ce soit par un processus *anabolique* ou *catabolique*, peu lui importe, la plante peut réaliser toutes ses synthèses, pourvu qu'elle puisse y puiser les éléments nécessaires sous une forme assimilable ; et cette édification se fait suivant une orientation héréditaire, préformée en son germe.

Tous nos procédés de synthèses organiques *in vitro* résultent de réactions successives qui nous permettent d'édifier par étapes, des molécules de plus en plus complexes.

Et lors même que nous obtenons parfois directement la synthèse d'un composé relativement compliqué, par une nécessité de notre esprit de logique, nous créons, à titre « d'hypothèse explicative » des réactions intermédiaires invérifiées, souvent invérifiables.

Transposant ensuite nos pauvres procédés dans la grande œuvre de la nature, nous prêtons aux plantes nos mêmes façons d'avancer pas à pas (2).

Même quand nous nous rendons compte que la cellule végétale réalise sous nos yeux, en un temps infiniment court, un groupe-

(1) Remarquons d'ailleurs que le passage de la génésérine en ésérine est réversible et que cet aminoxyde joue peut-être le rôle de « convoyeur d'oxygène » que l'on prête à tant de substances chimiques végétales.

(2) L'exemple le plus frappant en est la synthèse chlorophyllienne de l'amidon, où nous sommes amenés à supposer la formation de HCHO aux dépens de CO^2 et H^2O, ensuite la condensation successive de ce formol en aldol et glucose et enfin la transformation du glucose en amidon, alors que, expérimentalement, nous ne constatons que la formation d'amidon dans les feuilles, et que les stades intermédiaires ne sont qu'hypothétiques. La récente hypothèse formulée par M. Maquenne (*Bull. Soc. ch.*, 1924 (4) t. 35, p. 649) sur la formation directe du glucose au cours de cette assimilation serait au contraire très conforme à notre manière de voir.

ment d'atomes des plus complexes, nous essayons de projeter ce mécanisme dans le recul des siècles afin de retrouver dans des étapes phylogéniques, ce que le développement ontogénique ne nous permet pas de saisir. Cependant ne voyons-nous pas, au laboratoire, des condensations donner directement naissance à de très grosses molécules (comme les noyaux benzéniques, indoliques, paradiaziniques) uniquement parce qu'elles présentent des groupements atomiques d'équilibre plus stable?

N'en peut-il pas être de même dans la cellule vivante?

Ramené à ce point le problème de formation des alcaloïdes se présente à nous tout autrement.

Le grand et principal travail de synthèse de la plante, en tant qu'être *organisé*, consiste avant tout dans l'élaboration de nouvelles matières organisées, et non pas dans la production de composés chimiques homogènes définis. La plante n'est pas une fabrique de produits pharmaceutiques ni une usine de matières colorantes ou de parfums, etc. La vie ne peut se maintenir et se propager que dans un milieu colloïdal éminemment plastique et se prêtant à des transformations et interactions réversibles : il se produit accessoirement par le jeu des lois d'équilibres purement chimiques, de nombreuses substances, cristalloïdes, plus ou moins définies, qui peuvent être éliminées, ou contribuer indirectement à la modification du milieu qui leur a donné naissance. *Ainsi seraient élaborés les alcaloïdes, formés des mêmes éléments que les matières protéiques, mais dont la production serait en quelque sorte un épiphénomène dans le métabolisme des albuminoïdes.*

Combien plus naturelle paraît alors, à la lumière de cette hypothèse, la diversité dans les modes de synthèses possibles, soit à partir des acides amines trouvés dans l'hydrolyse des albumines (lysine, tyrosine, tryptophane, etc.), soit parallèlement à eux, à partir de NH^3, HCHO, de chaînes hydrocarbonées, etc, en un mot, aux dépens de tous les matériaux dans lesquels la plante peut trouver les élements primordiaux.

Nous pouvons ainsi garder une indépendance entre les hypothèses chimiques sur le mode de formation, et les théories bien plus spéculatives encore, qui ont pour objet le rôle des alcaloïdes, ce rôle qu'il nous reste à définir, et sur lequel nous serons plus bref, le sujet, exclusivement du ressort de la physiologie végétale, étant un peu en dehors de notre compétence.

Rôle des alcaloides dans la plante.

Quatre hypothèses ont été émises tour à tour sur le rôle des alcaloïdes dans la plante, c'est-à-dire sur la manière dont ces substances contribuent au développement ou à la conservation des espèces végétales. Alcaloïdes, substances de protection (théorie d'Errera), alcaloïdes, substances nutritives, réserves azotées alimentaires (théorie de Heckel, Barthe et Albo), alcaloïdes, substances de déchet (théorie de Pfeffer, Sachs, Clautriau, Pictet et Winterstein), et enfin alcaloïdes, hormones végétales (théorie de Ciamician et Ravenna) (1).

(1) Toutes les références bibliographiques se trouvent reportées à l'index alphabétique final.

Examinons rapidement ces différentes hypothèses, de probabilité bien inégales, en suivant l'ordre d'importance croissante que nous croyons pouvoir leur donner.

Rôle de protection. — Lorsqu'Errera, dans un article qu'il intitula « Un ordre de recherches trop négligées », attribua aux alcaloïdes une efficacité dans la défense des plantes contre les animaux, il ne croyait certainement pas édifier une théorie générale sur le rôle de ces substances. Il attirait simplement l'attention des botanistes sur la protection possible des végétaux par un groupe de substances, soit toxiques, soit amères, et basait son hypothèse sur une constatation statistique, celle des plantes évitées, dédaignées ou recherchées par les animaux. Cependant il résultait de son propre tableau que la moitié seulement des plantes à alcaloïdes sont à l'abri de l'attaque des animaux, tandis que, par contre, certaines espèces sont recherchées par eux malgré la présence de bases très toxiques.

Ce furent surtout les élèves d'Errera qui soutinrent, en la développant et peut-être en l'outrant, cette thèse finaliste, et expliquèrent, par exemple, la localisation périphérique comme le moyen le plus certain d'assurer une protection efficace.

Ces considérations étaient évidemment exagérées et lorsque Tozetti eut montré que le tabac cultivé était attaqué par plus de 50 espèces de coléoptères, 32 d'orthoptères, 20 de lépidoptères, etc., 4 mollusques et 3 mammifères, la cause fut jugée !

Rôle de réserve. — Heckel et Barthe voyaient dans ces substances basiques des réserves azotées de la plante. Deux arguments étaient invoqués par ces auteurs : la présence constante des alcaloïdes dans les régions où l'activité cellulaire est la plus grande et la migration de ces substances au cours de la germination. Cependant il n'était déjà pas logique de considérer les alcaloïdes comme des réserves, ne serait-ce qu'en raison de leurs très faibles proportions. Quant à la présence de l'alcaloïde dans les endroits de grande activité cellulaire, au voisinage notamment des points végétatifs, les partisans de la théorie contraire, (alcaloïde-substance de déchet) allaient pouvoir tout aussi bien la considérer comme un argument à leur actif. Ainsi que le disait si justement M. Goris (1) : « De même qu'une machine qui consomme beaucoup, donnera plus de cendres, nous trouverons plus de résidu là où les formations seront plus intenses ».

Mais ce qui allait faire écarter cette conception, ce furent les expériences de nutrition des plantes au moyen de ces corps azotés ; expériences sur lesquels on s'était longtemps basé pour étayer au contraire cette seconde hypothèse.

Des observations, assez contradictoires d'ailleurs, de Réveil, de Marcacci, et de Varigny, il semble résulter que l'alcaloïde, en effet, ne possède pas le même rôle « d'engrais » que les autres substances azotées, et que ce n'est que dans des conditions très spéciales que l'azote alcaloïdique peut servir d'aliment à la plante. On a soutenu que la quantité d'alcaloïde allait souvent en augmentant jusqu'à la floraison et diminuait après la fructification, pendant la

(1) Goris, *loc. cit.*

maturation des fruits et des graines, et on en a conclu qu'il servait à l'édification des albumines (Muller, Gadamer et Klee, Lotsy, de Weevers).

Cependant les expériences de Clautriau et de Lutz indiquent plutôt que, d'une manière générale, l'*alcaloïde ne sert pas à l'édification des albumines*; mais accessoirement, peut-il dans des conditions déterminées, être absorbé par la plante et servir d'aliment? Oui, certes, si l'on ne regarde que le fait d'être absorbé par la plante en très faibles quantités, comme l'ont montré de Toni, Mach, Mosso, et Mirande.

Non, par contre, dès que la dose est un peu forte. Et l'on retrouve dans cette discussion tous les arguments et toutes les distinctions que dans un autre ordre d'idées, on invoquait dans la discussion au sujet de l'alcool, substance alimentaire !

A très faibles doses, la plante absorbe l'alcaloïde, et ce dernier a, alors, une action excitante très nette sur la germination. Mais Lutz a fort bien montré que la plante ne pouvait trouver sa ration azotée dans l'alcaloïde, pas plus les phanérogames que les cryptogames, algues ou champignons. Cependant, chez ces derniers, Lutz a constaté, qu'additionné à un milieu nutritif contenant de l'azote directement assimilable, l'alcaloïde se trouvait véritablement entraîné dans une proportion pouvant devenir considérable. Peut-être les phanérogames se comporteraient-elles de même ? Mais en tout cas l'azote alcaloïdique ne serait qu'un aliment bien conditionnel ; ce qui ne saurait suffire à légitimer l'existence de ces bases même aux yeux d'un finaliste convaincu. Autant dire que le rôle des rats dans la nature serait de nous servir d'aliment en cas de siège !

Alcaloïde-déchet. — Les premières recherches faites sur l'utilisation des alcaloïdes par la plante portèrent sur l'étude des migrations de ces bases pendant la germination et la formation de la plantule. Les expériences les plus instructives sont à ce sujet celles de Clautriau, de Tunmann et de Feldhaus.

Clautriau mit à germer entre des feuilles humides de papier filtre des graines mûres de coffea arabica. Dès que la racine commença à sortir, il plaça les graines sur de petites claies en bois de façon que la racine, en s'allongeant, vienne plonger dans de l'eau distillée. Le tout était laissé à l'obscurité. Lorsque la racine eut atteint une longueur de plus de 10 cm. il soumit les plantules à l'analyse et trouva 1,75 0/0 de caféine alors que les graines mûres n'en possédaient avant la germination que 1,42 0/0 et même 1,2 0/0 en tenant compte des graines plus riches en alcaloïdes et qui n'auraient pas germé, résultat en parfaite opposition avec les premières expériences de Heckel et les conclusions de Barthe.

Une remarque de Clautriau nous explique en grande partie ces contradictions. Il constate que les graines laissées en contact avec le papier imbibé, perdent de l'alcaloïde, indépendamment de tonte germination, par contact avec des substances humides. Ce passage de l'alcaloïde dans la solution aqueuse a été confirmé par Feldhaus sur le datura et par Tunmann sur les graines de strychnos.

Dans une expérience, faite sur le datura stramonium, Clautriau enlève la couche sous tégumentaire de la graine, seule riche en

alcaloïde, et lave la graine ainsi décortiquée, afin que l'alcaloïde soit entièrement extrait. Les graines pelées sont alors mises en terre et germent, même plus rapidement que les graines normales, en donnant une plantule normale, dans laquelle l'examen microchimique permet de déceler la présence de l'alcaloïde. Le conium maculatum fournit la même démonstration. Tunmann, opérant sur les plantules de strychnos, arrive aux mêmes résultats. En résumé, ces observations conduisent leurs auteurs à dénier à l'alcaloïde tout rôle dans la germination et mettent en évidence sa formation à partir des matériaux de réserve de la graine, en dehors de toute assimilation chlorophyllienne.

Cette théorie de l'alcaloïde-substance de déchet devait vite rallier la presque unanimité des botanistes et des chimistes, car elle était, comme nous l'avons vu, intimement liée à l'hypothèse la plus en faveur au sujet de l'origine de ces bases. La localisation habituelle de l'alcaloïde dans les parties les plus externes, écorces, feuilles, dans les organes secréteurs, laticifères, cellules à raphide, était un gros argument à l'appui de cette thèse.

De plus, les expériences de Clautriau tendaient non seulement à faire admettre que l'alcaloïde ne servait à rien pour la germination, et qu'il ne servait pas non plus d'aliment azoté à la plante adulte, mais au contraire à prouver que lorsque la plante vit sur ses réserves et utilise des substances protéiques, l'alcaloïde augmente. Aussi Pfeffer et Sachs classèrent-ils parmi les *substances aplastiques* ces alcaloïdes auxquels ils ne reconnaissaient aucun rôle dans le développement de la plante.

Pictet n'a pas peu contribué à répandre et à imposer cette conception en l'appuyant de sa haute autorité scientifique. Les alcaloïdes, au même titre que les glucosides, seraient des produits de déchets. Ce seraient, comme disait Ciamician, les scories du grand laboratoire chimique végétal. Les plantes qui ne possèdent pas d'organes d'excrétion se verraient obligées de rendre les produits d'élaboration de leur chimisme le moins toxique possible, et c'est ainsi que les alcaloïdes seraient issus de la méthylation et autres réactions secondaires des acides aminés, derniers produits de dégradation des matières albuminoïdes.

Voici d'ailleurs, textuellement rapporté, le raisonnement par lequel A. Pictet appuie son hypothèse :

« Tandis que l'animal jette au dehors ses déchets, la plante, « dépourvue d'organes excréteurs, ne peut le faire. Certaines espèces « trouveront sans doute en elles les moyens de les détruire mais, « d'autres ne parviendront pas à ce résultat..., dans ces cas là, la « plante sera *condamnée à vivre*, au moins momentanément avec ses « déchets, et elle devra se borner à *les rendre aussi inoffensifs ou « aussi peu gênants que possible...* La plante complique la molécule « de ses déchets azotés dans un *but évident de protection. Il faut « que* le remplacement de H des groupes OH et NH *atténue les pro- « priétés nocives des composés primitifs...* »

Mais ces raisonnements pèchent par la base :

Ciamician dans une élégante expérience, montra en effet qu'on ne pouvait plus invoquer *a priori* que la plante était incapable de se

débarrasser de ses déchets ou des substances susceptibles de la gêner. Indépendamment du processus d'oxydation, elle a en effet un moyen d'élimination par la transpiration. Ciamician plaçait parallèlement des plantules de maïs et de tabac, de telle sorte que leurs parties aériennes reposassent à l'intérieur d'un ballon renversé et incliné, dont les parois avaient été préalablement humectées avec une solution très diluée d'acide sulfurique. Il inoculait ensuite du tartrate de nicotine dans la tige de ces plantes. Le lendemain il constatait la présence de cet alcaloïde dans l'acide sulfurique recouvrant le maïs, alors que la plantule de tabac n'avait pas rejeté la nicotine injectée. Par conséquent si cette dernière plante produit elle-même de la nicotine et la conserve dans son organisme, c'est que cet alcaloïde ne doit pas constituer pour elle un produit de déchet mais remplir une fonction déterminée.

La seconde partie des déductions de Pictet a été également infirmée par l'expérience, car il paraît, tout au contraire, bien démontré par les travaux de Ciamician et Ravenna, que la méthylation des groupes OH et NH *augmente la nocivité des composés primitifs*. Ce fait se manifeste déjà d'une manière très nette avec les mono- di- et triméthylamines et les sels de tétraméthylammonium où l'on voit la toxicité croître avec le nombre de radicaux méthyles. Les trois bases, xanthine, théobromine et caféine, ont également une action toxique croissante ; la première ne devient toxique pour le haricot, qu'après un arrosage prolongé ; la seconde, diméthylée est un peu plus toxique que la précédente et la troisième, triméthylée, est pour le même haricot un des poisons les plus violents. On observe des phénomènes du même genre avec les alcaloïdes dérivés de la pyridine, de la pipéridine (conine et pipérine) de la morphine ou de l'ecgonine.

Cette méthylation, qui, loin de rendre les produits de déchets inoffensifs, accroît leur toxicité, va-t-elle au moins contribuer à diminuer leur résistance à l'oxydation et faciliter ainsi à la plante l'élimination de ces substances nocives? C'est exactement le contraire qui paraît résulter des expériences de Ciamician.

En se servant comme oxydant d'une bouillie d'épinard en présence d'oxygène, il compara la résistance à l'oxydation de différentes substances et de leurs dérivés méthylés et il constata que ces derniers, quoique plus nocifs, étaient les plus résistants à l'oxydation enzymatique.

Rôle d'hormone. — Nous sommes redevables à Ciamician d'une interprétation nouvelle, très séduisante, plus conforme aussi, en apparence, avec les données générales de la biologie. Elle réalise en outre la condition véritablement remarquable de concilier les arguments principaux des deux autres théories antagonistes, tout en n'étant en contradiction avec aucune des expériences qui ont été pratiquées sur ce sujet. Les alcaloïdes seraient pour ce savant italien des *hormones végétales*.

Le rôle de ces hormones dans le règne animal a été bien mis en évidence dans ces dernières 20 années, et, inversement, Delezenne avait déjà rapproché l'action de l'hormone de celle des alcaloïdes. Ainsi l'histamine du corps pituitaire, la thyroxine du corps thy

roïde, la choline (acétylcholine) sont des bases isolées des organismes animaux que l'on réunit aujourd'hui dans cette classe nouvellement créée.

$$HC{=}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}NH^2$$
$$N \quad NH$$
$$CH$$

Histamine.

$$CHI$$
$$CHI \quad {=}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$
$$CHI \quad CO$$
$$CHI \quad NH$$

Thyroxine.

$$CH\text{-}CH^2OH$$
$$HON(CH^3)^3$$

Choline.

L'importance de ces substances pour le maintien de l'équilibre qui doit présider à la vie et au fonctionnement harmonique de tous les organes, semble s'affirmer de plus en plus avec le progrès des recherches. Combien plus important encore pourrait être le rôle dévolu à de semblables substances chez les plantes qui sont complètement dépourvues de système d'innervation et chez lesquelles seuls les phénomènes humoraux peuvent suppléer à cette absence d'organes spécialisés. Ce sont les phénomènes chimiques qui doivent détermiuer tous les actes de la vie de la plante, déclancher la floraison, la maturation et tous les autres événements importants. Il était donc d'un haut esprit spéculatif et d'une remarquableingéniosité d'assimiler les hormones des physiologistes à ces substances si diverses, essences terpéniques, tannins, glucosides et alcaloïdes, qui paraissaient jusqu'à présent accessoires et superflues, et que la chimie n'avait pas su classer.

Appliquée aux alcaloïdes, cette conception expliquait tout aussi bien que les théories antérieures le mode de répartition et de localisation de ces bases, car il était naturel de les trouver aux endroits de vive activité cellulaire; elle expliquait aussi les migrations et leur confluence, tant dans les parties de haute différenciation et d'intérêt primordial pour la conservation de l'espèce (graines), que dans les endroits lésés, où une défense et une régénération devenaient nécessaire (expérience d'annélation de Clautriau).

Elle expliquait aussi les résultats d'expériences constatant l'excitation de la germination par de très faibles doses d'alcaloïdes (Mosso), ainsi que l'augmentation de la condensation amylogène chez le haricot sous l'influence de la théobromine (Ciamician), toutes actions modificatrices des échanges cellulaires. Et d'ailleurs les propriétés pharmacodynamiques de tous ces alcaloïdes ne sont-elles pas aussi le résultat des actions que ces substances exercent sur le protoplasma? Et n'y a-t-il pas lieu de rapprocher ces phénomènes d'excitation ou de régulation, qu'elles produisent aussi bien sur les organismes végétaux que sur les organismes animaux?

Mais lorsque nous assimilons nos alcaloïdes aux hormones des organismes animaux, le problème est-il réellement élucidé ou seulement transposé? Ces hormones ne sont-elles pas, elles-mêmes,

des substances alcaloïdiques auxquelles il est peut-être téméraire de prêter un rôle finaliste? Les effets physiologiques constatés ne sont peut être aussi que des « épiphénomènes »? (1).

En résumé, nous avons vu qu'une définition simple et précise de l'alcaloïde ne peut prétendre actuellement à englober tontes ces bases et rien que ces bases ; de même nous ne pouvons plus envisager un mode de formation unique, mais divers mécanismes synthétiques possibles. Il nous a paru, en général, plus vraisemblable d'admettre que *l'élaboration de ces alcaloïdes, au sein de la plante, ne procède pas par étapes successives comme le font les synthèses de laboratoire, mais s'effectue d'emblée d'après un type propre à chaque espèce;* le noyau le plus différencié semble apparaître à l'origine et les produits plus simples se formeraient par dégradation secondaire.

De l'étude de la distribution des différents alcaloïdes dans les diverses plantes de même famille, de famille voisine ou de groupes éloignés, nous avons vu se dégager :

1° Le principe de l'*unité dynamique alcaloïdogène ;*

2° La *similitude de ce dynamisme alcaloïdogène* dans les familles voisines ; mais l'influence de facteurs nombreux enlève toute rigueur à ce second principe.

Quant au rôle de l'alcaloïde dans la plante, nous avons vu combien d'opinions contradictoires ont été tour à tour émises à son sujet. L'alcaloïde qui possède une tendance réactionnelle si forte, une prédisposition toute spéciale à la tautomérie et aux migrations intramoléculaires d'atomes et de groupes, — ce qui augmente encore son aptitude à réagir, — exerce forcément, par le seul fait de sa présence, une très grande activité dans la plante.

Excitant ou régulateur de certaines fonctions, il pourrait jouer en quelque sorte le rôle que nous avons attribué aux hormones. Mais avant que des expériences probantes et univoques ne viennent confirmer l'hypothèse de Ciamician, nous croyons devoir considérer les alcaloïdes sinon comme des substances de déchet, du moins comme des produits secondaires ne prenant qu'une part très indirecte dans les échanges nutritifs et dans la conservation ou l'évolution de l'espèce végétale.

Si l'on voulait emprunter la métaphore de Ciamician : « la conscience de la plante est une conscience chimique », on pourrait dire des alcaloïdes qu'ils en constituent l'élément subconscient.

Dans ce court aperçu que j'ai essayé de rendre aussi clair et aussi rapide que possible, il ne m'a été loisible que d'effleurer la plupart des questions à traiter. Nous avons aussi posé bien plus de problèmes que nous n'en avons résolu. Mais n'est-ce pas là le côté le plus passionnant de la recherche que de découvrir des espaces inconnus? Et la jouissance de la solution, chèrement acquise, vaut-elle les joies de l'hypothèse qu'on ébauche?

(1) Ne devrait-on pas alors les considérer plus exactement comme des « parhormones »?

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Abderhalden et Baumann. — Sur un oxytryptophane, *Zeit. phys. Ch.*, t. **55**, p. 412. 1913.

G. Albo. — Sui principi alcoloidici dei Semi di Tabacco, *Bull. Soc. Bot. ital. Firenze*, p. 161-168, 1902.

G. Albo. — Sulla funzione fisiologica della Solanina. Contrib. alla biol. veget. Palermo, t. **2**, p. 193-209, 1899.

G. Albo. — Sur la signification physiologique de la Colchicine dans les différentes espèces de Colchicum et de Merendera, *Arch. d. Sc. phys. et nat. de Genève*, t. **12**, p. 227-236, 1901.

G. Albo. — La signification physiologique de la nicotine dans le tabac, *Arch. d. Sc. phys. et nat. de Genève*, t. **15**, p. 579, 1903 ; sul significato fisiologico della nicotina nelle piante di tabacco, Contrib. alla Biol. veget. Palermo, t. **3**, p. 69-89, 1903 ; résumé français, p. 90-91.

G. Albo. — Alcune considerazione sul significato fisiologica degli alcaloidi vegetali, *Nuovo Giorn., bot. ital.*, t. **9**, p. 285-300, 1902.

P. Anema. — De Zetel du Alkaloïden bij. enkele narkotische Planten *Proefschrift*, Utrecht, 1892 ; *Nederl. Tijdschr. voor Pharm.*, t. **4**, p. 210-216, 227, 231, 1892 ; analyse ; *Jahr. d. Pharm.* t. **27**, p. 197-198, 1892.

Asahina et Mayeda. — Sur les alcaloïdes de l'Evodia rutœcarpa *J. Pharm. Soc. Japon*, n° 416, 1916.

Annett. — Influences sur la teneur en morphine du Papaver somniferum, *Bioch. Journ.*, t. **14**, p. 618. 1920.

H. Barth. — Studien über den mikrochem. Nachweis von alkaloiden, *Arch. de pharm.*, p. 236, 354, 1898.

Beattie. — Sur le Syndesmon thallictroides, *Ann. 40*, p. 415, 1909.

Bouchardat. — De l'action qu'exercent sur les végétaux les produits organiques ou inorganiques qui sont des poisons pour les animaux, *C. R.*, t. **17**, p. 112-120, 1843.

Bouchardat. — De l'influence du sol relativement à l'action des poisons sur les plantes, *C. R.*, t. **22**, p. 674-975, 1846.

Boussingault. — De la végétation dans l'obscurité, *Ann. Sc. nat. Bot.*, (5), t. **1**, p. 323, 1864, note 2.

J. W. Brühl. — Die Planzen alkaloiden, *Brunswick*, 1900.

Brunnich. — Hydrocyanic Acid. in Fodder-plants, *Journ. chem. Soc. London*, t, **83**, p. 788-796, 1903.

E. Charabot et A. Hébert. — Becherches sur le mécanisme de l'éthérification chez les plantes, *Bull. Sc. Pharm.*, t. **3**, p. 356-364, 1901.

A. Charpentier. — Remarques et expériences sur l'anesthésie

de la fermentation et de la germination par la cocaïne, *C. R. Soc. Biol.* (8), t. **2**, p. 83-85, 1885.

A. Charpentier. — Action du chlorhydrate de cocaïne sur la fermentation alcoolique et sur la germination, *C. R. Soc. Biol.*. (8), t. **17-19**, 1885.

J. Chevallier. — Influence de la culture sur la teneur en alcaloïdes de quelques solanées, *C. R.*, t. **150**, p. 344-346, 1910.

J. Chevallier. — Variation de la teneur en spartéine du genêt à balais suivant l'époque de la végétation, *C. R.*, t. **150**, p. 1069-1071, 1910.

Chuard et Mellet. — Variation de la proportion de nicotine dans les divers organes de la plante du tabac au cours de la végétation, *C. R.*, t. **155**, p. 293-295, 1912.

G. Ciamician et C. Ravenna. — Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali. *Gaz. chim. ital.* t. **38**, (1), p. 682-697, 1918; *Acc. d. Scientze dell' Instituto di Bologna*, (6), t. **5**, p. 29-40, 1907-1908; (6), t. **6**, p. 109, 1908, 1909; (6), t. **7**, p. 143, 1909-1910; (7), t. **7**, vol. 1, p. 339, 1913-1914; *Gaz. chim. itàl.*, vol. 8, t. **1**, **2**, p. 99. Vol. 47, t. **2**, p. 3, 1917; vol. 48, t. **1**, p. 262, 1918; vol. 49, t. **2**, p. 84, 1919; vol. 50, t. **2**, p. 17, 1920; vol. 51, t. **1**, p. 202, 1921.

G. Ciamician et C. Ravenna. — Recherches sur la genèse des alcaloïdes dans les plantes, *Ann. chim. Phys.*, t. **25**, p. 404, 1912. *Bioch. thérap. sper.*, t. **9**, p. 3, 1922. Association française pour l'avancement des Sciences. Congrès Dijon, p. 197-200, 1911. *Rendiconti d. r. acc. dei Lincei*, t. **20**, (1), p. 614-624, 1911.

G. Ciamician et C. Ravenna. — Sull'azione degli enzimi vegetali sopra alcune sustanze organiche, *Rendiconti, dell' acc. dei Lincei*, vol. 27, t. **2**, p. 293, 1918.

G. Ciamician C. Ravenna. — Sur la signification biologique des alcaloïdes chez les plantes, *Bull. Soc. chim. Biol.*, t, **5**, p. 59-79, 1923.

G. Ciamician et Silber. — Synthèse de la tropinone, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 490.

G. Clautriau. — L'azote dans les capsules de pavots, *Bull. Soc. Belge de Microsc.*, t. **18**, p. 80-93, 1892. *Rec. Inst. bot. Errera*, t. **2**, p. 253-265, 1906.

G. Clautriau. — Localisation et signification des alcaloïdes dans quelques graines, *Ann. Soc. Belge de Microsc.*, t. **18**, p. 35-54, 1894; *Rec. Inst. bot. Errera*, t. **2**, p. 265-280, 1906.

G. Clautriau. — Nature et signification des alcaloïdes végétaux, *Ann. Soc. Roy, des Sc. méd. et nat. de Bruxelles*, t. **9**, fasc.2, p. 113, 1900. *Rec. Instit. bot. Errera*, t. **5**, p. 1-87, 1902.

Cornevin. — Action du poison sur la germination des graines des végétaux dont ils proviennent, *C. R.*, t. **113**, p. 274-276, 1890.

Czapeck. — Der Stickstoff im Stoffwechsel der Pflanze-Ergebnisse der Physiologie, t. **3**, 1re part. *Biochemie*, p. 309-331, 1904.

Dehérain. — Nutrition de la plante, *Encyclopédie de Frémy*, t. **82**, p. 22, Paris 1885.

Dennstedt et Zimmermann. — *D. ch. G.*, t. **19**, p. 2196, 1886.

Dunstan. — *Ph. Journ. and. trans.*, t. **18**, p. 716, 1887.

EHRLICH. — Über die chemischen Vorgänge der Pflanzlichen Eiweissstoffwechseln, *Landwirtschaftliche Jahrbücher*, t. **289**, 1909.

L. ERRERA. — Un ordre de recherches trop négligé. L'efficacité des structures défensives des plantes, *Bull. Soc. Roy. de Bot. de Belgique*, t. **25**, p. 86-104, 1886. *Recueil d'œuvres d'Errera Bot. générale*, t. **1**, p. 209-311, Bruxelles, 1908.

L. ERRERA, MAISTRIAU et G. CLAUTRIAU. — Premières recherches sur la localisation et la signification des alcaloïdes dans les plantes, *Bull. Ac. Roy. de Belgique*, t. **13**, p. 272-275, 1887. *Recueil Inst. bot. Errera*, t. **2**, p. 147-183, 1 pl. col. 1906. *Bull. Soc. belge de Microsc.*, t. **12**, p. 5-46, 1885-86 ; *Journ. de Méd. Chirurg. et Pharm. de Bruxelles*, t. **85**, p. 97-112, 152-155, 1887,

ESCHWEILLER. — *D. ch. G.*, t. **38**, p. 880, 1905 ; *D. ch. G.*, t. **37**, p. 1801, 1904.

FELDHAUS. — Quantitative Untersuchung über die Veiterlung der alkaloiden in den organen von Datura Stramonium L., *Arch. d. Pharm.*, t. **243**, p. 328-348, 1905. Dissert, Marburg, t. **94**, p. 1903.

J. GADAMER. — Ueber die biologische Bedeutung und Entstehung der alkaloide, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 35-55, 1914.

H. R. GOEPPERT. — Recherches sur l'action de l'acide hydrocyanique et de quelques autres substances sur les plantes, *Ann. Sc. nat. Bot.*, (1), t. **14**, p. 384-394, 1828.

A. GORIS. — Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides chez les végétaux, *Thèse agrégat.* 1914.

V. GRAFE et LINSBAUER. — Ueber die Wechselseitige Beeinflussung von Nicotiana, bei der Propfung, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 366-372, 1906.

GUGGENHEIM. — *Zeit. phys. ch.*, t, **88**, p. 276, 1913.

HALLIER. — Origine et système phylétique des angiospermes, arch. Neerland de Sc. esp. et nat. (3) t. **13**, 2.1, p. 146.

HARLAY. — La saccharose dans les organes végétaux souterrains, *Th. Doct. Univ. de Pharm.*, Paris, 1905.

HECKEL. — Sur l'utilisation et la transformation de quelques alcoloïdes dans la graine pendant la germination, *C. R.* **110**, p. 88-90, 1890.

A. JORISSEN. — Les phénomènes chimiques de la germination, p. 140, in-8°, Bruxelles, 1886.

O. KELLNER, K. MAKINO et OGASAWARA. — Die Zusammensetzung der thee blätter in verschiedenen vegetationsstadien, *Die Landwirthsch. Versuchsstationen*, t. **33**, p. 370-380, 1887.

KNOP et WOLF. — Ueber die stickstoffhaltigen Nahrstoffe der Pflanzen, *Die Landwirthsch. Versuchsstationen*, t. **7**, p. 463, 1865.

Ch. LAURENT. — Sur la variation de la quantité d'atropine et de la recherche de cet alcaloïde dans des greffes de belladone et de tomate, *Revue bretonne de Bot.*, n° **2**, 71-77, 1906.

Ch. LAURENT. — Etude sur les modifications chimiques que peut amener la greffe dans la constitution des plantes, *Th. Doc.. Sc., Paris*, 1908.

LIPPMANN. — Sur l'acide citrazinique, *D. ch. G.*, t. **26**, p. 3057.

L. Lutz. — Sur la nutrition azotée des plantes phanérogames à l'aide des amines, des sels d'ammonium composés et des alcaloïdes, *C. R.*, t. **126**, p. 1227-1229, 1898.

L. Lutz. — Recherches sur la nutrition des végétaux à l'aide de substances azotées de nature organique, Paris, 1898, (thèse soutenue en 1899), *Ann. Sc. nat. Bot.*, (8), t. **7**, p. 1-103, 1899.

L. Lutz. — Sur le rôle des alcaloïdes envisagés comme source d'azote pour les végétaux, *Bull. Soc. Bot. de France*, (4), t. **3**, p. 118-128, 1903.

L. Lutz. — Sur l'emploi de substances organiques comme source d'azote par les végétaux vasculaires et cellulaires (Résumé), *Bull. Soc. Bot. de France*, (4), t. **5**, p. 194-202, 1905.

Marcacci. — L'azione degli alcaloidi nel regno vegetale ed animale, *Ann. d. Chim. e. d. Farm. Milano*, t. **5**, p. 3-7, 1887.

Marcet. — De l'action des poisons sur le règne végétal, *Ann. Chim. Phys.*, (2), t. **29**, p. 200-224, 1825.

Mesnard. — Sur les transformations que subissent les substances de réserve pendant la germination des graines, *Bull. Soc. Bot. de France*, t. **40**, p. 35–42, 1893.

Mirande. — Recherches physiologiques et anatomiques sur les cuscutacées, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1900.

M. Mirande. — Sur l'origine de l'anthocyanine déduite de l'observation de quelques insectes parasites des feuilles, *C. R.*, t. **145**, p. 1300-1302, 1907.

Ugolino Mosso. — Azioni di alcuni alcaloïdi sul germogliamento dei semi e sul sucessivo sviluppo delia pianta, *Att. d. Soc. Lingustica di scienze nat. et geog. Genova*, t. **5**, p. 1-8, 1894.

Muller. — Action des alcaloïdes du papaver somnifer, sur la vie de la plante, *Arch. Ph.*, t. **252**, p. 280, 1914.

Nicloux. — *Bull. Soc. Chim.*, (4), t. **3**, p. 939, 1913.

Perkin et Robinson. — Harmine et Harmaline, *Journ. Chem. Soc.*, t. **109**, p. 602.

W. Pfeffer. — Physiologie végétale, traduct. J. Friedel, Paris, p. 461, 511, 1906.

A. Pictet. — Quelques considérations sur la genèse des alcaloïdes dans la plante, *Arch. de Sc. phys. et nat. de Genève*. (4), t. **19**, p. 329-352, 1905.

A. Pictet. — Ueber die Bildungsweise der alkaloïden in den Pflanzen, *Arch. d. Pharm.*, t. **244**, p. 389-396, 1906.

Francis Ranson et J. Henderson. — The effect of cultivation upon the alkaloidal content of atropa Belladona, L., *Chem. and Drugg.*, t. **81**, p. 432-434, 1912.

Francis Ranson et J. Henderson. — The effects of cultivation and fertiliser on the Growth of the Plant and its alkaloïdal content, *Chem. and Drugg*, t. **81**, p. 443-445, 1912.

P. Regnard. — Action de la cocaïne sur la fermentation alcoolique, *C. R. Soc. Biol.*, (8), t. **2**, p. 32-33, 1885.

P.-O Réveil. — De l'action des poisons sur les plantes, *Th. Doct. Sc.*, Lyon, Paris, p. 97-122, 1865.

Rippert. — Biologie des alcaloïdes de la belladonne, *C. R.*, t. **173**, p. 928, 1921.

R. Robinson. — A synthese of tropinone. *Ch. Soc.*, t. **111**, p. 762, 1917.

R. Robinson. — A theory of the mechanism of Phytochemical syntheses of certains alkaloïds, *Journ. Ch. Soc.*, t. **111**, p. 876, 1917.

Rosenmund et Dornsaft. — Sur l'adrénaline, *D. ch. G.*, t. **52**, p. 1734, 1919.

Pectet et Rostschy. — *Arch. d. Sc. Phys. nat.*, t. **12**, p. 209, 1901.

Sachs. — Vorlesungen über Pllanzen physiologie, p. 396, 1886.

Schmidt. — Aites und neues aus der alkaoidchemie, *Apot. Zeit.*, t. **22**, p. 911-916, 1907.

E. Schmidt et A. Meyer. — Die Wanderung der alkaloide aus dem Proplreise in der Unterlage, *Arch. d. Pharm.*, t. **245**, p. 329-336, 1907.

J. Schmidt. — Alkaloide, in *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, Berlin, 1920.

Sigmund. — Action des alcaloïdes sur la germination, *Bioch. Zeit.*, t. **62**, p. 299, 1914.

Späthe. — Sur les alcaloïdes de l'anhalonium, *Monatshefte*, t. **40**, p. 35 1919.

Stahl. — Pllanzen und Schnecken, *Jenaische Zeits. fur naturn. und mer*, t, **22**, 1888.

Targioni Tosetti. — Animali ed insetti del tabacco in *erba e del tabacco secco. Firenze*, 1891.

G. B. de Toni et Mach. — Sopra l'influenza exercitata delia nicotina e delia solanina sulla gerniogliazone dei semi di tabacco, *Boll. d. r. Jot. d. Universita Parmense*, t. **63-68**, 1892-1893.

O. Tunmann. — Ueber die alkaloide in strychnos Nux-Vomica L. wahrend der Keimung, *Arch. d. Pharm.*, t. **248**, p. 644, 1910.

O. Tunmann. — Pllanzen mikrochemie, Berlin, 1913.

E. B. van Dyck. — Phytochemische onderzockingen over alkaloïden in verband met het Kiemen, *Proefschrift*, Utrecht, 1900.

H. van Gulick. — De physiologische betecknir van het alkaloïd in den Goudenregen, *Proefschrift*, Leyde, 1901.

De Varigny. — L'atropine est-elle un engrais végétal? *Rev. gén. de Bot.*, t. **4**, p. 407-420, 1892.

Th. Weevers et Mme Weevers. De Graaff. — Untersuchungen über einige Xanthin-Derivate in Beziehung zum Stoffwechsel der Pflanzen, *Verl. gerv. Verg. ak. Wetensch, te Amsterdam*, p. 369-374, 1903.

Willstätter. — Synthèse de la tropine, *Ann.*, t. **317**, 1901, **326**, 1903.

Willstätter. — Synthèse de la tropinone, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 396.

Willstätter. — Synthèse de l'ecgonine, *D. ch. G.*, t. **31**, p. 2653.

Winterstein et Trier. — Die alkaloïde, Berlin, 1910.

Yasuda. — On the effects of alcaloïds upon some mould, *Bot. Magaz. Tokio*, t. **15**, p. 79-83, 1901.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 151. — Sur l'existence de magnésiens arsinés et quelques-unes de leurs réactions (1). Note de MM. André JOB, René REICH et Paul VERGNAUD.

(4.8.1924.)

Au cours d'une étude générale sur les composés organo-métalliques, notre attention a été ramenée sur la réaction signalée par L. Meunier : l'ammoniac, les amines primaires et secondaires réagissent sur les organomagnésiens et l'on obtient des composés du type $C^6H^5NHMgBr$ ou même, avec les amines primaires (d'après Sudborough et Hibbert (2), en élevant la température à 120°, des composés tels que $C^6H^5N(MgBr)^2$.

Nous avons pensé à étendre cette réaction aux phosphines, aux arsines et aux stibines. L'intérêt tout particulier que présentent les composés arsenicaux nous a déterminés à faire nos premiers essais sur les arsines. Elles réagissent en effet comme les amines et nous avons pu, de la sorte, préparer des magnésiens arsinés.

Magnésien de la monophénylarsine. — A la température ordinaire, un seul des H de l'aniline réagit sur le magnésien C^2H^5MgBr pour donner $C^6H^5NHMgBr$ avec dégagement d'éthane. Avec la monophénylarsine, dans les mêmes conditions, les deux H de l'arsine réagissent et l'on obtient directement le dimagnésien $C^6H^5As(MgBr)^2$.

La preuve en est donnée dans la préparation même par le dégagement d'éthane qui correspond exactement à l'équation :

$$C^6H^5AsH^2 + 2C^2H^5MgBr = C^6H^5As(MgBr)^2 + 2C^2H^6$$

Voici un exemple de préparation :

Dans une solution éthérée de magnésien renfermant 9gr,30 de C^2H^5MgBr on verse peu à peu 55 gr. d'une solution éthérée de phénylarsine contenant 5gr,37 de $C^6H^5AsH^2$ (3). La réaction est instantanée et on recueille 1590 cc. d'éthane (calculé : 1560).

(1) Voir A. Job et R. Reich, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 56.

(2) Sudborough et Hibbert, *Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 477. Voir aussi le travail de Moureu et Mignonac : sur la diagnose des bases primaires, secondaires et tertiaires, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1624.

(3) Bien entendu les solutions de phénylarsine préparées au moment de l'emploi sont tenues constamment à l'abri de l'air pendant tout le cours des opérations.

Une couche visqueuse apparaît au fond du ballon (probablement l'éthérate du magnésien arsiné). Pour maintenir l'homogénéité du milieu, il suffit d'ajouter un peu de benzène dans la solution éthérée. Mieux vaut encore partir d'une solution benzénique de phénylarsiue.

La solution du magnésien arsiné s'oxyde avec une extrême rapidité en prenant une coloration jaune. Aussi faut-il la maintenir constamment dans une atmosphère de gaz inerte. Comme toutes les solutions organomagnésiennes elle est sensible à l'humidité et la réaction de l'eau régénère la phénylarsine.

Nous sommes donc en présence d'un réactif analogue aux magnésiens ordinaires, et il y aura lieu de l'éprouver comme agent de synthèse. Nous verrons plus loin quelques-unes de ses réactions.

Magnésien de la diphénylarsine. — On opère exactement de la même façon que pour la monophénylarsine mais en se rappelant que la diphénylarsine est plus oxydable encore que l'arsine primaire.

Voici un exemple de préparation :

100 cc. d'une solution éthérée de C^2H^5MgBr, soit 15 gr. ; on y introduit, peu à peu, 26 gr. de diphénylarsine dans 100 cc. de benzène anhydre. On recueille 2260 cc. d'éthane (calculé : 2540) ; cela correspond à l'équation :

$$(C^6H^5)^2AsH + C^2H^5MgBr = (C^6H^5)^2AsMgBr + C^2H^6$$

Le nouveau magnésien arsiné diffère du premier en ce qu'il est moins soluble dans le milieu. Il se précipite à l'état cristallin vers la fin de la réaction et il faut prendre bien soin d'agiter pour éviter de le voir se prendre en masse.

Zincique de la monophénylarsine. — En vue de la réaction sur les chlorures d'acides (1), nous avons cru devoir préparer aussi des zinciques arsinés et nous les avons obtenus sans difficultés. Mais nous avons reconnu par la suite que ces réactifs ne semblaient pas, dans ce cas, présenter d'avantages sur les arsinomagnésiens. Nous décrirons néanmoins l'une de nos préparations qui confirme l'existence des zinciques arsinés. Leur formation correspond à l'équation :

$$C^6H^5AsH^2 + 2C^2H^5ZnI = C^6H^5As(ZnI)^2 + 2C^2H^6$$

On prend 60 cc. d'une solution de C^2H^5ZnI dans le toluène (soit $37^{gr},2$ de C^2H^5ZnI) ; on y introduit 13 gr. de phénylarsine dans 50 cc. de toluène anhydre. On recueille ainsi 3730 cc. d'éthane (calculé : 3760) et le zincique arsiné se précipite.

Nous devons nous demander maintenant quelles sont les réactions caractéristiques de ces nouveaux magnésiens. Une première étude qualitative peut se résumer en quelques mots de la façon suivante : ils sont beaucoup plus actifs que les magnésiens ordi-

(1) Blaise, *Bull. Soc. Ch.*, 1911, t. 9. Conférence.

naires vis-à-vis des dérivés halogénés même lorsque l'halogène y est peu mobile, et beaucoup moins actifs qu'eux à l'égard des fonctions éthers sels, aldéhydes et cétones.

Dans le présent travail nous avons surtout porté notre attention sur les réactions des dérivés halogénés, mais nous allons d'abord décrire rapidement la réaction du gaz carbonique.

I. — *Réaction de CO^2 sur le magnésien de la monophénylarsine.*

La solution de magnésien arsiné obtenue à partir de 3gr,7 de phénylarsine est traitée par du gaz carbonique sec. Celui-ci est avidement absorbé, la solution s'échauffe et l'on voit apparaître un précipité abondant. Il est vraisemblable qu'il se forme ainsi le sel $C^6H^5As(CO^2MgBr)^2$.

Nous avons essayé de libérer le diacide en traitant par de l'acide chlorhydrique dilué, mais dans ces conditions, on voit le gaz carbonique se dégager. L'acide cherché se détruit donc aussitôt. Le sel est même hydrolysable par l'eau pure et l'acide se détruit encore ; il se forme du bicarbonate de magnésium et on retrouve dans l'éther 3gr,5 de phénylarsine.

Mais si l'acide $C^6H^5As(CO^2H)^2$ est instable, ses éthers-sels du moins sont accessibles; nous l'avons reconnu en traitant le magnésien arsiné par le chloroformiate d'éthyle (1).

L'acide carbonique réagit aussi sur le magnésien de la diphénylarsine, plus lentement parce que ce dernier est solide : mais nous n'avons pas davantage pu isoler l'acide $(C^6H^5)^2As.CO^2H$.

II. — *Réaction du chloroformiate d'éthyle sur le magnésien de la monophénylarsine.*

Le magnésien arsiné préparé à partir de 55gr,6 de phénylarsine est transvasé sous pression d'azote et versé peu à peu, toujours à l'abri de l'air, dans une solution benzénique de chloroformiate en léger excès (85 gr.). La réaction est vive. On la modère en maintenant le ballon dans un courant d'eau froide. Un précipité visqueux apparaît, constitué probablement par l'éthérate de $MgCl^2$. On agite alors le ballon pour libérer le réactif qui pourrait être emprisonné dans la masse visqueuse et on laisse la réaction se terminer à froid pendant quelques heures. On traite ensuite la solution par l'eau glacée : la partie éthérée qui se sépare est recueillie, séchée et distillée dans le vide avec rentrée de gaz carbonique. On n'y trouve plus de phénylarsine et la première distillation donne 52 gr. d'un produit passant entre 158 et 168° sous 9 mm. Ce produit, fractionné à nouveau, donne 40 gr. passant entre 145 et 150° sous 5 mm. ; la fraction principale (17 gr.) se localise sur 1° entre 146 et 147°. Nous considérons cette fraction comme étant l'espèce pure.

(1) Par analogie avec les amines, on pouvait songer ici à faire réagir directement le chloroformiate d'éthyle sur l'arsine. Mais Dehn (*Amer. Journ.*, 1908, t. 40, p. 88) a montré qu'une telle réaction donne naissance au chlorure d'arsine et au formiate d'éthyle.

Il est légitime de supposer que la réaction du chloroformiate sur le magnésien arsiné s'est faite de la façon suivante :

$$C^6H^5As(MgBr)^2 + 2ClCO^2C^2H^5 = C^6H^5As(CO^2C^2H^5)^2 + MgCl^2 + MgBr^2$$

La formule que nous attribuons ainsi au produit obtenu se vérifie d'ailleurs très bien par le dosage d'arsenic et la détermination du poids moléculaire.

Trouvé : As 0/0, 25,25. — Calculé : 25,17.

Le poids moléculaire trouvé (par cryoscopie dans le benzène) est 278 (calculé : 298).

Pour établir une preuve de plus, nous avons étudié la saponification de cet éther : nous l'avons traité par la potasse alcoolique. Il se forme de la phénylarsine (reconnaissable à son odeur) et du carbonate de potassium. Mais ce carbonate ne correspond qu'à 91 0/0 de l'acide carbonique attendu. Nous nous sommes demandé la raison de ce déficit et nous l'avons trouvée en constatant qu'une partie de l'éther s'hydrolyse en oxyde d'arsine et formiate d'éthyle d'où la production finale de formiate de potassium. En effet nous avons isolé et caractérisé l'acide formique.

Le phénylarsinodicarboxylate d'éthyle se présente sous la forme d'une huile qui dégage une faible odeur éthérée. A — 60°, il devient visqueux et ne cristallise pas encore. Il distille dans le vide sans décomposition à 146° sous 5 mm. et 180° sous 19 mm. Il est miscible aux solvants organiques et insoluble dans l'eau.

Densité à 23° par rapport à l'eau à 4° : 1,312.

Indice de réfraction (raie D du sodium) à 23° : 1,5142.

Il n'est pas hydrolysé par l'eau à température ordinaire et il ne s'altère pas sensiblement en présence de l'air. L'iode, le permanganate, l'eau oxygénée le détruisent rapidement. Avec l'iode en milieu hydroalcoolique, la réaction correspond presque exactement à la formation d'acide monophénylarsinique : 5,83 atomes d'iode consommé par molécule (calculé : 6 atomes).

La réaction répétée avec le magnésien de la diphénylarsine conduit à un produit passant vers 160° sous 3 mm. Nous y avons caractérisé par saponification la présence de carboxyles mais ce n'est pas l'espèce pure attendue car le dosage d'arsenic donne 27 0/0 (calculé : 24,8). Faute de matière, nous n'en avons pas poursuivi l'étude.

III. — *Réaction du chlorure d'acétyle sur le magnésien de la monophénylarsine.*

Cette réaction se fait comme la précédente, mais la séparation du produit obtenu exige des soins très minutieux pour le préserver de l'oxydation.

Le magnésien arsiné correspondant à 23gr,3 de phénylarsine est introduit peu à peu dans une solution benzénique contenant 28 gr. de chlorure d'acétyle. La solution jaunit et l'éthérate de $MgCl^2$ se précipite. Après réaction on reprend par l'eau glacée ; le produit

cherché passe dans l'éther. La solution éthérée est alors séparée, agitée avec une solution diluée de bicarbonate de potassium, séchée sur du sulfate de sodium anhydre et distillée dans le vide avec rentrée de gaz carbonique ; on recueille la fraction passant entre 128 et 128°,5 sous 6 mm. soit 11 gr.

D'après le mode de formation, nous pouvons nous attendre à trouver le phénylarsinodiacétyle :

$$C^6H^5As(MgBr)^2 + 2ClCOCH^3 = C^6H^5As(COCH^3)^2 + MgBr^2 + MgCl^2$$

Cette constitution est rendue probable par les résultats de l'analyse :

Trouvé : As 0/0, 30,1 et 29,95. — Calculé : 31,5.

Acétyle, par hydrolyse (1), compté en CH^3CO, trouvé 0/0 : 38. — Calculé 0/0 : 36,1.

Le phénylarsinodiacétyle est une huile jaune d'odeur piquante. Placé sur un verre de montre, il s'oxyde instantanément avec dégagement de chaleur et production de fumées irritantes. Au sein de l'éther, l'oxydation ménagée donne des cristaux d'oxyde de monophénylarsine et la solution reprise par l'eau est acide.

Il y a lieu de noter cette grande sensibilité à l'action de l'oxygène qui fait contraste avec la stabilité du produit précédent. Elle rend d'ailleurs très difficile la préparation de l'espèce pure.

L'iodure de méthyle réagit en donnant l'iodure de triméthylphénylarsouium et de l'iodure d'acétyle.

Le magnésien de la monophénylarsine réagit également avec le chlorure de benzoyle et l'on a obtenu un produit très oxydable dont l'étude n'a pas été poursuivie.

IV. — *Réaction de l'oxychlorure de carbone sur le magnésien de la monophénylarsine.*

La présence simultanée de 2 groupements magnésiens dans la même molécule arsenicale rend la réaction des dérivés dihalogénés particulièrement intéressante en ce qu'elle peut conduire à des chaînes fermées. Le premier dihalogénure que nous avons étudié est encore un chlorure d'acide $COCl^2$ et d'après ce qui précède, nous pouvions prévoir que le produit de la réaction C^6H^5AsCO serait instable à la température ordinaire.

Quand on fait arriver peu à peu du magnésien arsiné dans une solution toluénique de phosgène, on dégage quantitativement de l'oxyde de carbone et on retrouve l'arsenic de la phénylarsiue à l'état d'arsénobenzène.

Exemple de préparation : le magnésien arsiné issu de 11 gr. de phénylarsine est versé lentement dans une solution toluénique de $COCl^2$ en léger excès. On recueille ainsi 1550 cc. d'oxyde de carbone (théoriquement 1590). Ou a isolé 7gr,5 d'arsénobenzène pur (théoriquement 10gr,9).

(1) Méthode de R. Meyer et E. Hartmann, *D. ch. G.*, 1905, p. 3956.

A titre de comparaison, nous avons essayé aussi la réaction de l'oxychlorure de carbone sur le magnésien de la diphéuylarsine. Nous avons observé pareillement un départ d'oxyde de carbone qui s'accompagne de la formation de phénylcacodyle. Là encore, le composé attendu $(C^6H^5)^2As.CO.As(C^6H^5)^2$ est instable et on assiste à la soudure des deux radicaux arsinés.

V. — *Réaction du bromure d'éthylène sur le magnésien de la monophénylarsine.*

Nous pouvions nous attendre à la réaction suivante :

$$C^6H^5As(MgBr)^2 + \begin{matrix} Br\text{-}CH^2 \\ | \\ Br\text{-}CH^2 \end{matrix} = C^6H^5As\begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \;\;| \\ \diagdown CH^2 \end{matrix} + 2MgBr^2$$

En réalité, à la température d'ébullition de l'éther, on assiste à un dégagement immédiat d'éthylène et, comme précédemment, on retrouve le produit de doublement du radical arsiné.

Le magnésien arsiné, issu de $5^{gr},5$ de monophénylarsine, traité par 7 gr. de bromure d'éthylène en solution benzénique a donné 750 cc. d'éthylène (calculé : 790 cc.). On voit l'arsénobenzène paraître à l'état cristallin dans la solution et on en recueille une quantité correspondante à la phénylarsine mise en réaction.

Visiblement la chaîne $-CH^2-CH^2-$ est trop courte pour se prêter à la cyclisation. Celle ci se ferait beaucoup mieux avec une chaîne plus longue et en effet, on a déjà isolé le composé $C^6H^5As\begin{matrix} \diagup CH^2\text{-}CH^2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix}$ par un procédé en quelque sorte symétrique du nôtre, en faisant réagir le dimagnésien $MgBr\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}MgBr$ sur le chlorure $C^6H^5AsCl^2$ (1). Cette méthode est d'ailleurs déficiente pour les chaînes plus courtes que celles du butane puisqu'on n'en connaît pas les dimagnésiens.

La réaction du bromure d'éthylène nous paraît surtout intéressante en ce qu'elle apporte la preuve de la grande aptitude des magnésiens arsinés à réagir sur les fonctions halogènes. Ils se distinguent en cela des magnésiens ordinaires qui ne réagissent sur le bromure d'éthylène qu'au delà de 100° (2) et très lentement.

VI. — *Réaction du sulfure d'éthyle β.β'-dichloré sur le magnésien de la monophénylarsine.*

Selon toute vraisemblance nous obtiendrons un produit stable en formant une chaîne fermée à 6 sommets. Le moyen nous en est

(1) GRUTTNER et KRAUSE, 1916, t. **49**, p. 437.
(2) GRIGNARD, *Ann. de Ch. et de Phys.* 8e, 1907, t. **10**, p. 23.

fourni par le sulfure d'éthyle dichloré qui donne la réaction :

$$C^6H^5As\left<\begin{matrix}MgBr\\MgBr\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2\\Cl\text{-}CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\right>S \rightarrow$$

$$C^6H^5\text{-}As\left<\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\right>S + MgCl^2 + MgBr^2$$

On ajoute peu à peu une solution benzénique de 13gr,5 de sulfure d'éthyle dichloré au magnésien arsiné issu de 14gr,7 de phénylarsine. La température est maintenue au point d'ébullition de l'éther. Le ballon est agité mécaniquement pendant toute la durée de la réaction. Au bout d'une heure, elle doit être terminée et une prise d'essai ne révèle pas l'odeur du sulfure d'éthyle dichloré.

Le produit attendu est du type des thiazanes $R\text{-}N\left<\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\right>S$ (1). Dans la préparation de ces produits, il se fait toujours des condensations résineuses ; le même phénomène s'est présenté ici et il a rendu difficile la séparation de l'espèce pure (2).

La totalité de la préparation est traitée par de l'eau acidulée glacée. Une quantité importante de résines se précipite et la solution éthérée benzénique surnage. Pour libérer le produit que ces résines ont pu entraîner, on les dissout dans la pyridine et on les précipite à nouveau par l'éther. La solution éthérée est jointe à la première ; on agite le tout avec de l'eau acidulée pour retenir la pyridine et cette solution ainsi traitée est séchée, puis évaporée.

On obtient un résidu visqueux de 15 gr.; pour le dissoudre en laissant les résines qu'il peut encore contenir, on le traite par l'éther de pétrole. L'éther de pétrole est évaporé à son tour et il reste finalement 6 gr. d'un produit qu'on soumet à la distillation fractionnée dans le vide. On reconnaît dans les têtes un peu de sulfure d'éthyle dichloré et les queues contiennent encore de petites quantités de produits résineux.

Le cœur de la distillation, environ 1gr,5, passe entre 140 et 150° sous 6 mm. Cette fraction cristallise par refroidissement. On la dissout dans l'alcool chaud et, à la température ordinaire, on voit reparaître des paillettes incolores qui constituent l'espèce pure.

Point de fusion : 38° ; point d'ébullition, 134° sous 4 mm.; 177° sous 16 mm.

Dosage de l'arsenic sur 0,1821 de substance : Trouvé : As 0/0, 31,5. — Calculé : As 0/0, 31,25.

Dosage du soufre (3) : Trouvé S 0/0, 13,47. — Calculé : S 0/0, 13,35.

Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène. Subst, : 0gr,4395 dans 11gr,746 de benzène : Trouvé : 228. — Calculé : 240.

(1) CLARKE, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 1583.

(2) Le choix des dissolvants dans cette séparation a été dicté par un examen préalable de la solubilité des résines.

(3) MARCUSSON et DÖSCHER, *Chem. Zeit.*, 1910, t. **34**, p. 417.

Ceci correspond bien à la formule $C^6H^5As<{CH^2-CH^2 \atop CH^2-CH^2}>S$, c'est-à-dire à la phénylthiazane où l'azote est remplacé par de l'arsenic. Nous proposons de désigner cette espèce nouvelle sous le nom de phénylthiarsane.

Les résines se présentent comme des produits plus ou moins polymérisés. Les unes, liquides, sont très peu solubles dans l'éther de pétrole, mais solubles encore dans la benzine, les autres, solides, n'entrent en dissolution que dans la pyridine. Ces dernières, très difficiles à purifier titrent 28,6 0/0 d'As.

Les premières titrent 32 0/0 d'As et leur poids moléculaire moyen dans la benzine est de 818. Leur teneur en arsenic, voisine de celle de l'espèce pure, semble bien indiquer qu'on est en présence de polymères. Les essais de dépolymérisation n'ont pas donné de résultat.

Dérivés de la phénylthiarsane.

Nous n'avons pas préparé la sulfinone ni la sulfone correspondantes. Nous avons seulement constaté que l'acide nitrique à 36° B réagit énergiquement sur le produit à la température ordinaire.

Le S du noyau hydrocarboné présente ici les mêmes caractères que dans un sulfure d'alcoyle. Avec $HgCl^2$ en solution alcoolique, on obtient un précipité blanc devenant cristallin ; le produit d'addition est un peu soluble dans l'acétone et on le fait cristalliser dans l'acide acétique anhydre. Point de fusion 181° avec décomposition. Avec HgI^2 on obtient des cristaux légèrement jaunâtres un peu solubles dans l'acétone, le benzène chaud et l'acide acétique. Point de fusion 153° avec décomposition.

Iodure de méthyl-phénylthiarsane-sulfonium.

La phénylthiarsane fixe facilement à froid l'iodure de méthyle ; on obtient des cristaux incolores solubles dans l'eau chaude et qu'on peut ainsi aisément purifier. Point de fusion 226°. Le produit correspond à la formule de l'iodure de sulfonium :

$$C^6H^5As{\diagup CH^2-CH^2 \diagdown \atop \diagdown CH^2-CH^2 \diagup}S{\diagup CH^3 \atop \diagdown I}$$

Dosage d'iode : Substance : $0^{gr},418$. Trouvé : I 0/0, 33,5. — Calculé : 0/0 33,3.

Comme tous les dérivés sulfoniums, il donne lui-même un produit d'addition avec HgI^2 : cristaux jaune pâle, point de fusion 147°.

L'iodure de sulfonium traité par l'oxyde d'argent donne une solution fortement alcaline mais dont la base très altérable n'a pas été isolée.

Le nitrate d'argent donne directement avec précipitation d'iodure d'argent, le nitrate de sulfonium très soluble dans l'eau. La solution aqueuse évaporée laisse déposer des cristaux incolores ; ces cris-

taux ne perdent pas d'eau par séchage dans le vide sulfurique, ils correspondent exactement à la formule :

$$C^6H^5As\langle{}^{CH^2-CH^2}_{CH^2-CH^2}\rangle S\langle{}^{CH^3}_{NO^3}$$

Dosage d'As : Substance : 0gr,1792. Trouvé 0/0 : 23,6. — Calculé 0/0 : 23,65.

(Conservatoire national des Arts et Métiers.
Laboratoire de Chimie générale.)

N° 152. — Sur le phényléthinyl-diphénylcarbinol. Ethers-oxydes (II); par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Harold BLATT.

(27.6.1924.)

A. — On sait que les noyaux benzéniques et les liaisons multiples aliphatiques exercent souvent une influence analogue sur les atomes et groupes voisins. Cette similitude a suscité déjà quantité de travaux, et on l'a souvent constatée au cours des nombreuses recherches qui ont été exécutées dans ce laboratoire sur les composés acétyléniques.

L'étude des propriétés générales du phényléthinyl-diphénylcarbinol $C^6H^5-C\equiv C-C(OH)\langle{}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$, alcool acétylénique trois fois phénylé, comparées à celles du triphénylcarbinol $C^6H^5-C(OH)\langle{}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$, qui n'en diffère que par l'absence de la fonction acétylénique, a paru susceptible d'apporter sur le sujet de nouveaux et intéressants renseignements.

Quelques remarques peuvent être faites quant aux réactions du triphénylcarbinol : 1° ses éthers halohydriques sont très faciles à préparer; 2° il jouit de propriétés salines et donne lieu à des phénomènes d'halochromie; 3° il est aisément réductible en l'hydrocarbure correspondant (triphénylméthane); 4° on peut isoler, à partir des éthers halohydriques, le radical libre $(C^6H^5)^3$; 5° il donne avec grande facilité des éthers-oxydes.

Si nous considérons le phényléthinyl-diphénylcarbinol à ces divers points de vue, nous constatons ce qui suit :

1° La formation de ses éthers chlorhydrique et bromhydrique $C^6H^5-C\equiv C-C(\text{Cl ou Br})\langle{}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$ a été étudiée dans un premier travail (1). On a

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et Colin MACKALL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 934.

montré qu'on pouvait les obtenir aisément à la condition d'éviter l'emploi des réactifs acides et que, comme les éthers correspondants du triphénylcarbinol, ils régénèrent le carbinol initial quand on les chauffe avec de l'eau;

2° Ses propriétés salines et halochromiques ont été mises en évidence par les recherches de Hess et ses collaborateurs (1);

3° et 4° A notre connaissance, on n'a pas encore préparé l'hydrocarbure correspondant ni isolé le radical libre; mais rien ne s'oppose, *a priori*, à leur obtention, qui fait l'objet de recherches en cours;

5° En ce qui concerne les éthers-oxydes, nous avons pu les préparer aisément (voir en **B**).

Cependant une réaction très nette éloigne le phényléthinyl-diphénylcarbinol du triphénylcarbinol : sous l'influence des réactifs acides, il subit une transformation isomérique, qui le convertit en un corps jaune, qui est une cétone éthylénique, la β-phényl-benzalacétophénone $C^6H^5{-}CO{-}CH{=}C{<}{C^6H^5 \atop C^6H^6}$ (2). Nous avons fait une étude spéciale des conditions de cette isomérisation (voir ci-dessous).

B. — *a)* On sait depuis longtemps que, pour obtenir les éthers-oxydes du triphénylcarbinol, il suffit de le traiter par l'alcool correspondant en présence d'un acide (3). C'est en essayant ici cette méthode qu'on avait observé que le diphényl-phényléthinylcarbinol s'isomérisait en un corps jaune fusible à 87° (cétone éthylénique), d'une part, et que, chose inattendue, quand on substituait, dans l'essai d'éthérification, l'alcool méthylique à l'alcool éthylique, on obtenait un corps blanc (et non jaune, comme la cétone) fusible à 124-125° (4).

En étudiant de près ces réactions, nous avons reconnu que le corps fusible à 124° n'est autre, comme nous le supposions, que l'éther méthylique $C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OCH^3}{\overset{|}{C}}{<}{C^6H^5 \atop C^6H^5}$ (5). Nous avons, en outre, préparé ce même composé par trois autres méthodes : en faisant agir l'iodure de méthyle sur le carbinol en présence de potasse, en traitant son éther chlorhydrique par le méthylate de sodium, et enfin en substituant le reste CH^3 aux restes C^2H^5 et C^3H^7 dans les éthers éthylique et propylique.

(1) Kurt HESS et Wilhelm WELTZIEN, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2511; W. WELTZIEN, F. MICHEEL et Kurt HESS, *Lieb. Annal.*, 1923, t. **433**, p. 247.

(2) Kurt H. MEYER et Kurt SCHUSTER, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 819.

(3) MAMONTOFF, *Journ. Soc. phys. chim. R*, 1897, t. **29**, p. 230; *Bull. Soc. chim.* (3), 1897, t. **18**, p. 1004. — Voir aussi HEMILIAN, *D. ch. G.*, 1874, t. **7**, p. 1207.

(4) MOUREU, DUFRAISSE et MACKALL, *loc. cit.*

(5) Ce corps vient d'être l'objet d'une publication de la part de ZIEGLER et TRIPP (*D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 420). Voir, à ce sujet, notre récente communication à la Société chimique (*Bull.* (4), 1924, t. **35**, p. 525).

La suite de nos recherches nous a montré qu'il fournit la cétone éthylénique sous l'action prolongée du même réactif qui, dans notre technique initiale, lui donnait naissance, à savoir la solution méthylique d'acide sulfurique.

Instruits par cette observation, nous avons supposé que, malgré des apparences fort divergentes, les réactions devraient être analogues dans le cas de l'alcool éthylique (formation rapide d'éther-oxyde éthylique, puis transformation lente de cet éther en cétone), mais qu'ici l'éther éthylique, plus soluble que le méthylique, ne précipitait pas : de là la différence fondamentale constatée entre les modes d'action des deux alcools. L'expérience a confirmé le bien-fondé de cette opinion, et nous avons réussi à préparer l'éther éthylique $C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(OC^2H^5)(C^6H^5)_2$ en arrêtant l'action de l'acide sulfurique et de l'alcool éthylique sur le carbinol peu après la mise en contact. L'éther éthylique a pu aussi être préparé par deux autres méthodes, parallèles à celles qui nous ont servi pour l'éther méthylique. Il fond à 50-51°.

Enfin, en vue de généraliser le procédé, nous avons pu, en traitant le carbinol par l'alcool propylique et l'acide sulfurique, avec les précautions observées dans le cas de l'éther éthylique, préparer l'éther propylique $C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(OC^3H^7)(C^6H^5)_2$, qui fond à 42-43°.

On verra plus loin que l'obtention et surtout la purification des deux derniers éthers est très laborieuse en raison de la grande solubilité de ces substances dans de nombreux solvants et, en particulier, dans les impuretés qui se forment au cours même de la réaction : cette solubilité est d'autant plus surprenante que le terme précédent, l'éther méthylique, est, au contraire, très peu soluble.

Sous l'action des réactifs acides, les trois éthers-oxydes fournissent, comme le carbinol lui-même, la cétone éthylénique. Nous pensons que cette transformation n'est pas une réaction nouvelle, mais qu'elle se ramène à l'isomérisation du carbinol. Nous admettons que deux réactions se passent simultanément en milieu acide : l'une, irréversible et lente, donne la cétone, et l'autre, réversible et rapide, donne l'éther-oxyde, d'après le schéma suivant :

$$C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(OH)(C^6H^5)_2 \xrightarrow{\text{acides}} C^6H^5{-}CO{-}CH{=}C(C^6H^5)_2$$

$$C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(OH)(C^6H^5)_2 \underset{}{\overset{\text{acides} + R{-}OH}{\rightleftarrows}} C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(OR)(C^6H^5)_2$$

Les faits suivants appuient cette supposition Tout d'abord,

l'isomérisation du carbinol est une réaction fortement exothermique, dégageant 27 calories par molécule-gramme (voir le mémoire suivant) : elle doit donc être, selon toute vraisemblance, irréversible à la température ordinaire. En second lieu, puisqu'on peut obtenir les éthers-oxydes avant que la cétone se soit formée en quantité appréciable, c'est que la réaction entre le carbinol et les alcools aliphatiques conduisant aux éthers-oxydes s'effectue plus rapidement, à la température ordinaire, que l'isomérisation du carbinol ; et elle doit, en outre, être réversible, par analogie avec ce que l'on observe pour les éthers-oxydes du triphénylcarbinol, lequel peut facilement en être régénéré par un traitement aux acides étendus. Voici d'ailleurs une preuve, forte quoique indirecte, de la réversibilité de la réaction d'éthérification. Il se trouve que l'éther-oxyde méthylique est presque insoluble dans l'alcool méthylique, tandis que les éthers-oxydes éthylique et propylique y sont très solubles. Si notre interprétation est fondée, on doit obtenir un précipité de l'éther-oxyde méthylique en traitant les éthers-oxydes éthylique et propylique par l'alcool méthylique et l'acide sulfurique ; or cette prévision est parfaitement vérifiée par l'expérience.

b) Avec des composés aussi sensibles aux réactifs que le phényléthinyl-diphénylcarbinol et ses éthers-oxydes, on ne saurait donner trop de preuves à l'appui de leur constitution. Celle du carbinol est solidement établie par les quatre méthodes, bien différentes, qui permettent de l'obtenir (1). Aux preuves du même ordre (trois méthodes de préparation bien distinctes) que nous connaissons déjà pour celle des éthers-oxydes, nous pouvons ajouter d'autres raisons : 1° Ces corps ne donnent aucun dégagement gazeux par le réactif de Grignard (C^2H^5MgBr) : ils ne renferment donc pas d'oxhydryle ; 2° les incréments thermochimiques (voir le mémoire suivant) pour le passage du carbinol à ses éthers-oxydes méthylique et éthylique sont très voisins de ceux que l'on trouve d'ordinaire pour le passage d'un alcool à ses éthers-oxydes méthylique et éthylique.

C. — Quel peut être le mécanisme de l'isomérisation, si facile sous l'action des réactifs acides, du phényléthinyldiphénylcarbinol en β-phénylbenzalcétophénone :

$$C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} \longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH=C\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$$

a) On peut supposer une migration de l'oxydryle de la position 3 à la la position 1 :

$$\overset{(1)}{C^6H^5\text{-}C}\equiv\overset{(2)}{C}\text{-}\overset{(3)}{C}(OH)\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix} \longrightarrow C^6H^5\text{-}\overset{(1)}{C}(OH)=\overset{(2)}{C}=\overset{(3)}{C}\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$$

$$\longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH=C\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$$

(1) NEF, *Lieb. Annal.*, 1899, t. 308, p. 282 ; JOTSITCH, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1902, t. 34, p. 100 ; KOHLER, *Am. chem. Soc.*, 1907, t. 38, p. 511 ; WILSON et HYSLOP, *Journ. chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 2612.

Alfred Gillet (1), citant plusieurs cas d'isomérisation analogues, considère que la réaction serait due à l'influence des groupes négatifs fixés sur le carbone portant l'oxhydryle.

On peut concevoir une migration analogue de la part d'un groupe phényle. On sait que Tiffeneau et ses collaborateurs ont fait connaître beaucoup de cas de « migration phénylique » (dans des molécules non acétyléniques, il est vrai) :

$$\mathrm{C^6H^5\!-\!C\!\equiv\!C\!-\!C(OH)\!\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{smallmatrix}} \;\longrightarrow\; \mathrm{\begin{smallmatrix}C^6H^5\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{smallmatrix}\!C\!=\!C\;\;C(OH)\!-\!C^6H^5}$$

$$\longrightarrow\; \mathrm{\begin{smallmatrix}C^6H^5\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{smallmatrix}\!C\!=\!CH\!-\!CO\!-\!C^6H^5}$$

Cette interprétation est en désaccord avec des expériences de Meyer et Schuster (2) qui ont obtenu, comme produit de l'isomérisation du phényléthinyl-bis-*p*-chlorophénylcarbinol, le β-benzoyl-α.α-*p*-chlorophényléthylène :

$$\mathrm{C^6H^5\!-\!C\!\equiv\!C\!-\!C(OH)\!\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^4Cl\\ \diagdown C^6H^4Cl\end{smallmatrix}} \;\longrightarrow\; \mathrm{C^6H^5\!-\!CO\!-\!CH\!=\!C\!\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^4Cl\\ \diagdown C^6H^4Cl\end{smallmatrix}}$$

On voit que le résultat intéressant trouvé par Meyer et Schuster s'expliquerait très simplement par la migration de l'oxydryle.

b) On peut concevoir aussi, comme cela se fait souvent pour interpréter certaines transpositions moléculaires, une fixation d'eau, sur la triple liaison, suivie d'une déshydration, de la manière suivante :

$$\mathrm{C^6H^5\!-\!C\!\equiv\!C\!-\!C(OH)\!\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{smallmatrix}} \;\xrightarrow{+\,\mathrm{H^2O}}\; \mathrm{C^6H^5\!-\!C(OH)\!=\!CH\!-\!C(OH)\!\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{smallmatrix}}$$

$$\longrightarrow\; \mathrm{C^6H^5\!-\!CO\!-\!CH^2\!-\!C(OH)\!\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{smallmatrix}} \;\xrightarrow{-\,\mathrm{H^2O}}\; \mathrm{C^6H^5\!-\!CO\!-\!CH\!=\!C\!\begin{smallmatrix} C^6H^5\\ C^6H^5\end{smallmatrix}}$$

En vue de vérifier cette hypothèse, nous avions songé à préparer, au moyen du dibenzoylméthane et du bromure de phénylmagnésium, la β.β-diphényl-β-hydroxypropiophénone $\mathrm{C^6H^5\!-\!CO\!-\!CH^2\!-\!C(OH)\!\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown C^6H^5\end{smallmatrix}}$, qui peut-être perdrait une molécule d'eau

(1) *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1922, t. 31, p. 365.
(2) *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 819.

dans les conditions ordinaires de l'isomérisation. Nous nous sommes aperçus que ce corps était connu (1) et que même il avait été transformé en β-phénylbenzalacétophénone, mais dans des conditions expérimentales beaucoup plus violentes (2).

Il est juste de rappeler, en outre, que Smedley (3), ayant fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur le dibenzoylméthane et distillé ensuite le produit de la réaction (sans doute la β.β-diphényl-β-hydroxypropiophénone) obtint une petite quantité d'un corps jaune, fusible à 89°, qui devait être la β-phénylbenzalacétophénone. Nous avons constaté, en effet, qu'on pouvait, par l'action du mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique, enlever une molécule d'eau au carbinol β-cétonique, dont il vient d'être fait mention, et le transformer ainsi en cétone éthylénique : mais il a été reconnu aussi que cette réaction de déshydratation ne se produisait pas d'une manière appréciable dans les conditions (acide sulfurique en solution alcoolique à froid) où le carbinol acétylénique fournit rapidement le même produit final, c'est-à-dire, la cétone éthylénique.

Faut-il en conclure que la β.β-phényl-β-hydroxy-propiophénone n'est pas le produit intermédiaire de la transformation ? Nous ne le pensons pas. Il est possible que cette substance se forme au cours de la réaction d'isomérisation (les réactifs n'étant jamais absolument anhydres), mais qu'à l'état naissant elle soit douée d'une réactivité bien plus grande que dans l'état ordinaire (stable) et soit, alors, plus sensible à l'action du milieu.

c) Meyer et Schuster (4) ont réalisé l'isomérisation sous l'action du chlorure de thionyle, et ici l'eau ne saurait évidemment intervenir. On peut cependant imaginer, entre autres mécanismes possibles, une fixation intermédiaire d'acide chlorhydrique, lequel résulterait de l'attaque d'une partie du carbinol par le chlorure de thionyle, et la molécule chlorée perdrait ensuite HCl en donnant finalement la cétone éthylénique :

$$C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)(C^6H^5)_2 \xrightarrow{+\,HCl} C^6H^5\text{-}C(Cl)=CH\text{-}C(OH)(C^6H^5)_2$$

[Scheme: dotted box around Cl and H of OH]

$$\xrightarrow{-\,HCl} C^6H^5\text{-}C=CH\text{-}C(C^6H^5)_2 \text{ [O bridge, dotted bond to first C]} \longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH=C(C^6H^5)_2$$

Un argument en faveur de cette manière de voir est le fait que nous avons pu (voir plus loin) transformer l'éther-oxyde méthylique en cétone éthylénique par le gaz bromhydrique ; ce dernier doit

(1) Dilthey et Last, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2639.

(2) D. Vorländer, Johannes Osterburg et Otto Meye, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 1136.

(3) Ida Smedley, *Journ. chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 1494.

(4) *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 819.

sans doute d'abord déméthyler l'éther-oxyde, et c'est ensuite qu'il exerce l'action isomérisante.

d) Si maintenant nous observons que le phényléthinyl-diphénylcarbinol renferme, d'après les données thermochimiques (voir le mémoire suivant), un excès notable d'énergie sur la β-phénylbenzalacétophénone, nous avons là une explication de la grande tendance qu'a le premier corps à se transformer dans le second, et, dès lors on conçoit fort bien que sous des influences très faibles, ne mettant en jeu que peu d'énergie, cette transformation puisse s'effectuer. Les réactifs chimiques mis en œuvre apporteraient cette énergie nécessaire, et leur intervention déterminerait la formation de corps éphémères aboutissant au produit stable final.

En définitive, qu'on admette, comme réaction intermédiaire, et pour fixer les idées, une addition d'eau ou une addition d'acide chlorhydrique, l'isomérisation revient à une migration de l'oxhydryle suivie d'une tautomérisation :

$$C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^5\text{-}C(OH)=C=C\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$$

$$\longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH=C\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Cette transformation, en raison de la tendance qu'elle a à se produire, doit pouvoir être réalisée sans l'intervention d'un réactif chimique proprement dit, sous la seule action d'un agent énergétique, comme la chaleur ou la lumière. Il serait intéressant d'en faire la vérification expérimentale.

Partie expérimentale.

Phényléthinyldiphénylcarbinol $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OH)\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$.

Nous l'avons préparé au moyen de la benzophénone et du phénylacétylène-bromomagnésien (procédé Iotsitch), la technique étant analogue à celle qui a été donnée antérieurement (1), à cela près qu'on effectuait la purification en employant comme solvant la ligroïne (et non le mélange benzène-ligroïne). Le produit obtenu fondait à 81-82°. Rendement : 75-80 0/0.

Ether-oxyde méthylique $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OCH^3)\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$.

On l'a préparé par quatre méthodes différentes :

A. — *Action du méthylate de sodium sur l'éther chlorhydrique* $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(Cl)\left\langle\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$. — Après de nombreux essais, nous avons

(1) Moureu, Dufraisse et Mackall (*loc. cit.*).

adopté la technique suivante : on chauffe pendant une demi-heure, à reflux, l'éther chlorhydrique (1 gr.) avec le méthylate (15 cc. d'une solution méthylique, dont 1 cc. équivaut à 0gr,3 d'éther chlorhydrique), on extrait à l'éther, lave à l'eau et dessèche la couche éthérée, laquelle, après élimination de l'éther, abandonne des cristaux fusibles à 118-120° et, après purification par cristallisation dans l'alcool éthylique (1), à 124°. Rendement : 60-70 0/0.

B. — *Action de l'iodure de méthyle sur le carbinol en présence de potasse.* — On chauffe à reflux, pendant 3 heures, 5 gr. de carbinol avec 25 cc. d'iodure de méthyle et 2gr,5 de potasse en poudre (2). A la fin on chasse l'iodure de méthyle en excès, on reprend le résidu par l'eau et l'éther, on lave à l'eau et dessèche la couche éthérée et on chasse l'éther; on obtient ainsi 2gr,9 d'éther méthylique, facile à séparer en raison de sa faible solubilité, et l'on retrouve 2 gr. de carbinol. Le rendement, calculé par rapport au carbinol qui a réagi, est presque quantitatif.

C. — *Action de l'alcool méthylique sur le carbinol en présence d'acide sulfurique.* — On dissout 14 gr. de carbinol dans un mélange refroidi de 140 cc. d'alcool méthylique et 14 cc. d'acide sulfurique à 66° B. et l'on agite; au bout de 2 à 3 minutes, il se forme un abondant précipité blanc. Après essorage à la trompe, lavage soigné à l'eau et au bicarbonate (pour enlever toute trace d'acide sulfurique, faute de quoi la matière noircit) et purification par cristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient un produit bien blanc, fondant à 123°,5 — 124°. Rendement presque quantitatif.

D. — *Par substitution* (voir plus loin, page 1422).

Analyses. — I. Subst., 0gr,3660; CO^2, 1gr,1866; H^2O, 0gr,2052; C 0/0, 88,42; H 0/0, 6,27. — II. Subst., 0gr,3112; CO^2, 1gr,0077; H^2O, 0gr,1761; C 0/0, 88,31; H 0/0, 6,33. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O$: C 0/0, 88,59; H 0/0, 6,08.

Le corps est presque insoluble dans l'alcool méthylique et dans la ligroïne, soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme. Il est soluble à chaud et très peu soluble à froid dans l'alcool éthylique (voir plus loin quelques déterminations de solubilités).

Il n'absorbe pas le brome à la température ordinaire et ne réduit pas la solution alcaline de permanganate; il ne donne aucun dégagement gazeux avec le réactif de Grignard (C^2H^5MgBr).

Ether-oxyde éthylique $C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OC^2H^5)(C^6H^5)_2$.

On l'a préparé suivant les trois premières méthodes qui ont été utilisées pour l'éther méthylique.

En traitant l'éther chlorhydrique par l'éthylate de sodium, on obtient une huile, et il en est de même si l'on traite le carbinol par

(1) Nous nous étions assurés, au préalable, qu'il n'y a pas de permutation des restes alcooliques en solution neutre. Il en est tout autrement en liqueurs acides (voir plus loin).

(2) Procédé de WISSELL et TOLLENS, *Lieb. Annal.*, 1893, t. **272**, p. 296.

l'iodure d'éthyle et la potasse. Mais ces huiles, amorcées avec le produit préparé par la troisième méthode, donnent le corps à l'état cristallisé.

Voici le procédé que nous suivons : On dissout 7 gr. de carbinol dans un mélange refroidi de 70 cc. d'alcool éthylique absolu et 7 cc. d'acide sulfurique à 66° B. Au bout de 5 minutes, on agite la liqueur avec 250 cc. d'eau et 100 cc. d'éther. La couche éthérée est lavée rapidement à l'eau et au bicarbonate puis desséchée. Après évaporation spontanée de l'éther, on obtient une huile qui finit, après des traitements répétés à la ligroïne, par se prendre en masse (1). On essore celle-ci sur plaque poreuse, et le produit est finalement purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique. Cette dernière opération a nécessité certaines précautions, à cause de la tendance du corps à prendre la forme huileuse. On doit éviter de chauffer jusqu'à la fusion des cristaux ; de plus, le refroidissement de la solution doit être assez lent pour qu'il n'y ait à aucun moment de précipitation de gouttelettes huileuses. On termine par un refroidissement au mélange glace et sel. Après essorage, il est avantageux de laver les cristaux avec de l'alcool froid.

Deux ou trois cristallisations donnent un produit pur, blanc, qui fond à 51-52° (2).

7 gr. de carbinol fournissent 5 à 6 gr. de produit essoré sur plaque poreuse; mais on a de fortes pertes dans la purification.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},3139$; CO^2, $1^{gr},0111$; H^2O, $0^{gr},2024$; C 0/0, 87,85 ; H 0/0, 7,21. — II. Subst., $0^{gr},3003$; CO^2, $0^{gr},9716$; H^2O, $0^{gr},1763$; C 0/0, 88,24 ; H 0/0, 6,57. — Calculé pour $C^{23}H^{20}O$: C 0/0, 88,42 ; H 0/0, 6,46.

Le produit est soluble dans les solvants usuels (voir plus loin quelques déterminations de solubilités).

Ether-oxyde propylique $C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(C^6H^5)_2(OC^3H^7)$ (normal).

On dissout 7 gr. de carbinol dans un mélange refroidi de 70 cc.

(1) Le premier amorçage spontané ne s'est produit qu'au bout de quatre semaines. Quand on possède une amorce cristalline la cristallisation du produit brut peut être obtenue très rapidement.

(2) Il y a lieu d'insister sur les difficultés rencontrées dans la préparation à l'état cristallisé de l'éther-oxyde éthylique. Nous jugeons utile de faire connaître quelques nouveaux détails.

L'huile brute obtenue après élimination du solvant est reprise par la ligroïne (Eb. = 75-90°) ; après évaporation lente de celle-ci, la nouvelle huile est encore reprise par le même solvant, et on répète plusieurs fois la même opération. On obtient, par repos prolongé, une pâte qu'on essore sur plaque poreuse, et on termine par les cristallisations dans l'alcool.

Tant que le produit est souillé d'huile sa solubilité est très grande. Elle diminue rapidement à mesure que progresse la purification.

Il faut bien se garder de chauffer le corps avec le solvant au-dessus de son point de fusion, faute de quoi on obtiendra un produit plus ou moins souillé d'huile, même avec le corps pur.

Ces remarques s'appliquent aussi à l'éther-oxyde propylique.

d'alcool propylique (normal, distillé sur de la chaux vive) et 7 cc. d'acide sulfurique à 66° B. Après 10 minutes d'agitation on verse le tout dans de l'éther (100 cc.) et de l'eau (250 cm.). La suite du traitement est la même que pour l'éther éthylique, mais on utilise comme solvant l'alcool propylique, qui est celui qui convient le mieux.

Des essais de cristallisation à basse température (— 78°) n'ont pas réussi : le produit se précipite sous forme d'huile quel que soit le solvant.

La distillation sous basse pression, à la température de 198° sous 3 mm., n'a pas donné de meilleurs résultats pour la purification.

La technique indiquée ci-dessus conduit à coup sûr au but, mais les rendements sont faibles.

Le produit pur est blanc et fond à 42-43°.

Analyses — I. Subst., 0gr,3590; CO^2, 1gr,1588; H^2O, 0gr,2258; C 0/0, 88,03; H 0/0.7,04. — II. Subst., 0gr,3696; CO^2 1gr, 1944; H^2O,0gr,2281; C 0/0, 88,14; H 0/0, 6,91. — Calculé pour $C^{24}H^{22}O$: C 0/0, 88,30; H 0/0, 6,78.

Le corps est très soluble dans les solvants usuels (voir plus loin quelques déterminations de solubilités).

Réactions des éthers-oxydes.

A. — *Action des acides. Transformation en β-phénylbenzalacétophénone. — a)* Les trois éthers-oxydes (méthylique, éthylique, propylique) fournissent cette cétone éthylénique sous l'action de la solution alcoolique d'acide sulfurique :

$$C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}C(OR)(C^6H^5)_2 \xrightarrow{+H^2O} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C(C^6H^5)_2 + R\text{-}OH$$

Par exemple, si l'on abandonne, pendant 10 jours, une liqueur préparée, à froid, avec 0gr,5 d'éther méthylique, 5 cc. d'alcool méthylique et 0cc,5 d'acide sulfurique, on peut isoler aisément un produit jaune fondant, à l'état brut, à 85-87°, et qui, mélangé à la cétone pure, fond à 87-88°.

De même, si l'on dissout 0gr,5 d'éther éthylique dans le mélange refroidi de 5 cc. d'alcool éthylique absolu avec 0cc,5 d'acide sulfurique, et qu'après une heure et quart on verse la liqueur dans l'eau, on obtient 0gr,35 d'une poudre jaune cristalline fusible à 87-88°, et dont le mélange avec la cétone pure fond au même point.

Pareillement, si l'on verse dans l'eau, après une heure et demie, la solution, préparée à froid, de 1 gr. 4 de carbinol dans 14 cc d'alcool propylique additionné de 1cc,4 d'acide sulfurique, on obtient 1gr,1 de cétone éthylénique (1).

(1) Ici, pour plus de commodité, l'éther propylique n'a pas été isolé par une opération préalable : mais, en raison de la rapidité de la formation de cet éther (voir plus haut), tout se passe comme si l'on avait dissous dans le mélange réagissant, non pas le carbinol, mais son éther-oxyde.

b) Nous avons appliqué à l'éther méthylique un traitement par l'acide acétique et l'acide sulfurique que Meyer et Schuster (1) ont fait subir au carbinol. On a opéré sur 0gr,5 de cet éther. Il y a d'abord coloration jaune orange, puis elle passe au vert sale. On verse dans l'eau après 10 minutes, on extrait à l'éther et on lave à l'eau et dessèche la couche éthérée. Après avoir chassé l'éther, on obtient 0gr,42 de cétone (fusion à 87-88°; le mélange avec la cétone pure fond au même point).

Ici, c'est la déméthylation de l'éther-oxyde par l'acide acétique et l'acide sulfurique qui a mis en liberté le carbinol, lequel a ensuite subi l'isomérisation.

c) Un courant de gaz bromhydrique sec est dirigé à travers la solution de 1 gr. d'éther-oxyde méthylique dans du benzène. On observe un léger échauffement et la liqueur jaunit. On ajoute du carbonate de soude sec en excès et on essore à la trompe le bromure alcalin formé. Le filtrat est évaporé à froid dans le vide, et on amorce le résidu avec un cristal de cétone éthylénique; on obtient 0gr,93 de produit fusible à 87-88°, et dont le mélange avec la cétone fond au même point. Le rendement est quantitatif.

Dans une autre expérience, on a traité par le gaz bromhydrique une solution d'éther-oxyde dans la ligroïne; en refroidissant la liqueur, on voit se déposer la cétone éthylénique.

Le gaz bromhydrique a joué ici un double rôle : il a d'abord déméthylé l'éther-oxyde, et il a ensuite isomérisé le carbinol, dont la transformation se manifestait par le jaunissement de la liqueur (voir plus haut l'interprétation que nous avons proposée pour l'isomérisation sous l'influence du chlorure de thionyle, due sans doute à une action de l'action chlorhydrique; le mécanisme doit être le même ici).

d) On a pu remarquer ci-dessus que les trois éthers-oxydes ne donnent pas la cétone éthylénique avec la même vitesse dans les mêmes conditions. Les différences sont dues aux différences de solubilités : avec les éthers éthylique et propylique, lesquels, très solubles, donnent des solutions concentrées, la réaction est rapide, et elle est lente, au contraire, avec l'éther méthylique, lequel, très peu soluble, se trouve toujours en faible concentration dans la liqueur.

B. — *Action des alcalis.* — Tandis que les éthers-oxydes sont très sensibles à l'action des acides, ils paraissent très résistants, au contraire, à celle des alcalis. Ainsi, après avoir chauffé à reflux l'éther méthylique avec de la potasse alcoolique pendant 6 heures, on a retrouvé 92 0/0 du corps inaltéré.

On est arrivé au même résultat en chauffant le même éther-oxyde dissous dans de l'éther humide avec de la potasse en poudre pendant 12 heures.

C. — *Transformation des éthers-oxydes éthylique et propylique en éther-oxyde méthylique.* — *a)* A une suspension de 0gr,5 d'éther-éthylique dans 2 cc. d'alcool méthylique on ajoute un mélange refroidi de 0gr,5 d'acide sulfurique et 3 cc. d'alcool méthylique. Au

(1) *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 819.

bout de 2 à 3 minutes on voit succéder aux cristaux d'éther éthylique la masse floconneuse de l'éther méthylique. Après une heure (la solution est encore incolore) on verse le tout dans l'eau, on essore le produit à la trompe, on le lave à l'eau et au bicarbonate, et on le dessèche. On récolte ainsi $0^{gr},42$ d'éther brut, fondant à 118-120°, et dont le mélange avec l'éther méthylique pur fond à 123-124°. Une simple cristallisation dans l'alcool éthytique fournit $0^{gr},36$ de produit fondant à 122-123°.

b) A une solution de $0^{gr},5$ d'éther propylique dans 4 cc. d'alcool méthylique on ajoute un mélange refroidi de 1 cc. d'alcool méthylique et $0^{cc},5$ d'acide sulfurique. L'éther méthylique se précipite après 2 ou 3 minutes. On verse le tout dans l'eau au bout d'une heure, on essore le produit, on le lave à l'eau et au bicarbonate, et on le dessèche. On en récolte $0^{gr},45$ fondant à 119-124°. Après cristallisation dans l'alcool éthylique, on en obtient $0^{gr},35$ fondant à 123-124°; le mélange avec l'éther méthylique pur fond au même point.

	CH^3OH		C^2H^5OH	
	Gr. de produit dissous dans 100 gr.		Gr. de produit dissous dans 100 gr.	
	Solution	Solvant	Solution	Solvant
Ether méthylique.......	T = 15°,8 $0^{gr},2$	T = 15°,8 $0^{gr},2$	T = 15°,8 $0^{gr},2$	T = 15°,8 $0^{gr},2$
Ether éthylique.........	T = 15°,9 $2^{gr},7$	T = 15°,9 $2^{gr},8$	T = 15°,9 $3^{gr},4$	T = 15°,9 $3^{gr},5$
Ether propylique........	T = 16°,2 $4^{gr},7$	T = 16°,2 $4^{gr},9$	T = 16°,2 $4^{gr},8$	T = 16°,2 $5^{gr},0$

	C^3H^7OH		Ether de pétrole Eb. 50-60°	
	Gr. de produit dissous dans 100 gr.		Gr. de produit dissous dans 100 gr.	
	Solution	Solvant	Solution	Solvant
Ether méthylique.......	T = 15°,9 $0^{gr},5$	T = 15°,9 $0^{gr},5$	T = 16° $0^{gr},9$	T = 16° $0^{gr},9$
Ether éthylique.........	T = 15°,9 $7^{gr},0$	T = 15°,9 $7^{gr},5$	T = 16° $27^{gr},3$	T = 16° $41^{gr},4$
Ether propylique.......	T = 16°,2 $9^{gr},9$	T = 16°,2 $11^{gr},0$	T = 16° $62^{gr},5$	T = 16° $166^{gr},0$

Solubilités des éthers-oxydes dans quelques solvants.

Les solvants étaient les alcools méthylique, éthylique et propylique et l'éther de pétrole (Eb. 50-60°).

On agite le produit, employé en excès, avec le solvant, dans un tube à essai maintenu au bain d'eau à température constante. Après quelque temps (12 à 24 heures), on décante une partie aliquote de la liqueur limpide dans une fiole tarée, on évapore le solvant et on pèse de nouveau le récipient. Nous rassemblons nos résultats dans le tableau ci-dessus.

On voit que c'est dans l'alcool méthylique que les trois éthers-oxydes sont le moins solubles et dans l'éther de pétrole le plus solubles; ils sont plus solubles dans l'alcool propylique que dans l'alcool éthylique. En outre, pour le même solvant, la solubilité décroît de l'éther propylique à l'éther méthylique, ce dernier étant beaucoup moins soluble que les deux autres.

La solubilité des éthers éthylique et surtout propylique dans l'éther de pétrole est assez exceptionnelle pour mériter d'être particulièrement soulignée.

N° 153. — Étude thermochimique du diphénylphényléthinylcarbinol et de ses dérivés; par MM. Philippe LANDRIEU et Harold BLATT.

(20.9.1924.)

Nous avons entrepris l'étude thermochimique des corps qui ont fait l'objet du précédent mémoire.

Comme les résultats de cette étude jettent un certain jour sur la structure de ces composés, et sur les réactions dont ils sont le siège, nous avons pensé, qu'il n'était pas inutile, d'en faire ici une publication sommaire.

Les transformations et les réactions que nous avons eues à étudier, ne se produisent ni assez rapidement, ni assez complètement, pour qu'on puisse faire directement, au calorimètre, la mesure de l'énergie qu'elles dégagent. On a donc été obligé de déterminer celle-ci indirectement, à partir des chaleurs de formation, déduites elles-mêmes des chaleurs de combustion. Notre étude thermochimique a donc consisté essentiellement, dans la détermination d'une série de chaleurs de combustion.

Depuis quelques années, on est arrivé a déterminer les chaleurs de combustion avec une grande précision, grâce à l'emploi de méthodes mises au point par Richards, Dickinson, etc.

Nous nous sommes inspirés de ces méthodes, pour la construction d'un appareil calorimétrique destiné à recevoir notre bombe.

Cet appareil, d'un maniement facile et destiné aux déterminations courantes, fait usage d'un calorimètre hermétiquement fermé, dans lequel les échanges de chaleur avec l'extérieur, s'ils ne sont pas

totalement éliminés, sont du moins très réduits et peuvent être calculés avec une très grande fidélité.

La description de cet appareil sera donnée ultérieurement.

La précision des déterminations ne dépend plus en ce cas, que de la précision des lectures thermométriques et peut atteindre le millième, tout au moins pour la combustion des corps solides, et avec les thermomètres que nous avons employés.

On peut donc dire que les chaleurs de réaction, déduites des chaleurs de formation, sont affectées d'une erreur qui ne dépasse pas celle que l'on aurait obtenue, si les réactions s'étaient prêtées à des mesures directes dans le calorimètre ordinaire et avec l'ancienne technique.

Puisque notre étude thermochimique repose sur les chaleurs de combustion, nous commencerons tout d'abord par publier la série des déterminations que nous avons faites au moyen de la bombe calorimétrique. Nous donnerons ensuite, les considérations et conclusions qui en découlent.

Mais auparavant, nous croyons devoir dire quelques mots sur la technique que nous avons employée.

Nous nous sommes servis d'une bombe analogue à la bombe de Berthelot, mais modifiée par M. Moureu, et qui fera, comme le calorimètre où elle était placée, l'objet d'une prochaine publication.

La capacité calorifique de cette bombe, du calorimètre et de ses annexes, a été déterminée par la combustion d'un échantillon d'acide benzoïque Standard, fourni par le Bureau of Standard de Washington. C'est donc à cet étalon que sont, pour le moment, rapportées toutes nos mesures.

La combustion de l'échantillon en question, dégageait, à la température ordinaire, par gramme, 6329 calories-gramme 20°.

La capacité calorifique de la bombe et de ses annexes a été trouvée égale à 2418 calories-grammes 20°.

Le thermomètre employé était un thermomètre à mercure de Baudin n° 14141, divisé en 1/50e de degré. La lecture était faite au moyen d'un viseur; nous apprécions ainsi le millième de degré.

La correction de refroidissement, toujours très faible, et généralement inférieure à 0°,003, était calculée d'après la formule de Regnault et Pfaundler.

Les corps soumis à notre étude étant solides, nous les avons brulés sous forme de pastilles.

Ces pastilles étaient pesées au 1/10e de milligramme.

La mise de feu s'opérait au moyen d'un fil de platine et d'une mèche de coton poudre pesant, au maximum, 4 milligrammes.

Le fil de platine était rougi par le passage d'un courant de 3 ampères, pendant une fraction de seconde; la résistance du circuit d'allumage étant de 0,3 ohm, la quantité de chaleur développée était négligeable.

Nous n'avons pas dans nos calculs, corrigé nos résultats, pour les exprimer en chaleur de combustion isothermique. Bien que la précision de nos déterminations soit, nous l'avons dit, de l'ordre du

millième, la correction à apporter de ce fait, serait encore très inférieure aux erreurs, dont sont entachés nos résultats.

Nous donnons ci-dessous, la suite de nos déterminations.

Dans chaque tableau, la première colonne indique le poids de la pastille brulée; la seconde, l'élévation du thermomètre observée; la troisième, l'élévation thermométrique corrigée du refroidissement; la quatrième, la chaleur totale dégagée dans la combustion; la cinquième, la chaleur provenant de la formation de l'acide azolique; la sixième, celle provenent de la combustion de la mèche; la septième, la chaleur correspondant à la combustion de la pastille, et, la huitième, la chaleur de combustion de 1 gramme du corps.

Q (moyenne) désigne la moyenne des chaleurs de combustion par gramme obtenues dans les différentes expériences.

C_v indique la chaleur de formation moléculaire à volume constant.

C_p, la chaleur de formation moléculaire à pression constante.

Pour le calcul des chaleurs de formation, nous avons conservé, en vue de faciliter les comparaisons, les anciennes valeurs données par Berthelot, pour les chaleurs de combustion à pression constante du carbone et de l'hydrogène, soit :

$$\text{C diam} + O^2 = CO^2 + 94^{\text{Cal}},3$$
$$H^2 + O = H^2O + 69 \text{ Cal.}$$

Diphénylphényléthinylcarbinol.

$$(C^6H^5)_2C(OH)\text{-}C\equiv C\text{-}C^6H^5$$

Ce corps a été préparé comme il a été décrit dans la note précédente. Le produit brut de trois préparations, après avoir été cristallisé deux fois dans un mélange de ligroïne et de benzène, fond à 81-82°, et se présente en cristaux blancs. On le fait cristalliser encore une fois dans la ligroïne, fusion nette à 82°. Une cinquième cristallisation dans la ligroïne, n'a pas changé le point de fusion.

Combustion :

	Poids en gr.	ΔT lue	ΔT corrigée	Q totale	NO^3H	Mèche	Q pastille	Q gramme
I	0,7625	2,786	2,7858	6917,1	12,25	3,42	6901,4	9050,8
II	0,7729	2,859	2,8605	7005,5	9,31	8,07	6988,1	9042,0

Q (moyenne) par gramme...... 9047 cal.

Chaleur par molécule-gramme :

	Cal
C_v	2571
C_p	2569
Chaleur de formation	— 37

β-Phénylbenzalacétophénone.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! C{=}CH{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}C^6H^5$$

Nous avons employé deux échantillons préparés par deux méthodes différentes.

A. On isomérise 10 grammes de carbinol avec l'acide acétique et l'acide sulfurique (1). Le produit brut est purifié par deux cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, suivi de trois cristallisations dans la ligroïne. Cristaux jaunes, fus. 87-88°.

B. On traite 10 grammes de carbinol par 100 cc. d'alcool éthylique et 10 cc. d'acide sulfurique (2). Le produit brut, qui est presque pur, fond à 87°,5-88°. On le fait cristalliser trois fois dans l'alcool éthylique. Cristaux jaunes, fus. 88°,5.

Combustion :

	Poids en gr.	Δ t lue	Δ t corrigée	Q totale	NO^3H	Mèche	Q pastille	Q gramme
A. I.....	0,7024	2,578	2,577	6308,4	5,6	9,5	6293,3	8959,8
II.....	0,7479	2,736	2,739	6705,0	6,3	8,5	6690,1	8945,4
B. III....	0,7963	2,914	2,917	7140,9	6,3	6,5	7128,0	8951,5

Q (moyenne) par gramme..... 8952 cal.

Chaleur par molécule-gramme :

	Cal
C_v	2544
C_p	2542
Chaleur de formation	— 10

(1) MEYER et SCHUSTER, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 819.
(2) MOUREU, DUFRAISSE et MACKALL, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 934.

Éther oxyde méthylique du diphénylphényléthinylcarbinol.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ \quad\quad C\text{-}C \equiv C\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5 \diagup \;\; | \\ \quad\quad OCH^3 \end{matrix}$$

Ce corps a été préparé à partir du carbinol, l'alcool méthylique et l'acide sulfurique. Il est très peu soluble dans l'alcool éthylique. Trois cristallisations dans ce solvant, nous ont donné un corps blanc, fus. à 123°-124°. Son point de fusion n'a pas changé dans les deux dernières cristallisations.

Combustion :

	Poids en gr.	ΔT lue	ΔT corrigée	Q totale	NO^3H	Mèche	Q pastille	Q gramme
I	0,5847	2,200	2,1983	538,15	6,3	6,5	5368,6	9181,9
II	0,7196	2,704	2,7031	6617,3	7,3	8,5	6601,5	9174,2
III	0,6802	2,559	2,5596	6265,7	7,6	9,0	6249,1	9187,1

Q (moyenne) .... 9181 cal.

Chaleur par molécule-gramme :

	Cal
C_v	2737
C_p	2735
Chaleur de formation	— 39

Différence entre la chaleur de combustion de l'éther méthylique et du carbinol : 2735 — 2569 = 166 Cal.

Éther oyde éthylique du diphénylphényléthinylcarbinol.

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ \quad\quad C\text{-}C \equiv C\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5 \diagup \;\; | \\ \quad\quad OC^2H^5 \end{matrix}$$

Ce corps a été préparé comme il a été dit au précédent mémoire. Trois cristallisations nous ont fourni un produit blanc, fus. à 51°.

Combustion :

	Poids en gr.	ΔT		Q totale	NO^3H	Mèche	Q pastille	Q gramme
		lue	corrigée					
I	0,7977	3,024	3,0223	7398,7	7,5	8,0	7383,2	9255,5
II	0,7337	2,777	2,7791	6803,4	6,5	7,7	6789,1	9253,4
III	0,7714	2,914	2,922	7153,0	5,4	6,0	7141,6	9258,0

Q (moyenne) .... = 9255 cal.

Chaleur par molécule-gramme :

C_v	2889 cal
C_p	2887
Chaleur de formation	— 28

Différence entre la chaleur de combustion de l'éther éthylique et celle de l'éther méthylique :

$$2887 - 2735 \qquad = + \mathbf{152}\ \text{Cal.}$$

Éther oxyde propylique du diphénylphényléthinylcarbinol.

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \diagdown \\ \qquad\quad C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5 \diagup \ | \\ \qquad\quad O\text{-}C^3H^7 \end{array}$$

La préparation de ce corps a été décrite dans le mémoire précédent. Trois cristallisations dans l'alcool propylique, nous ont fourni un produit blanc fusible à 42°,5.

La purification de ce corps étant assez difficile, il est possible que nous n'ayons pas eu en main un produit bien homogène. Les différences assez élevées entre les chaleurs de combustion (près de 1 500c entre les résultats extrêmes), seraient ainsi expliquées :

Combustion :

	Poids en gr.	ΔT		Q totale	NO^3H	Mèche	Q pastille	Q gramme
		lue	corrigée					
I	0,7509	2,872	2,872	7030,5	7,3	8,2	7014,9	9342,0
II	0,7265	2,773	2,7737	6790,0	6,3	8,5	6775,1	9325,6
III	0,7353	2,810	2,8113	6882,2	6,8	8,2	6867,1	9339,4

Q (moyenne) .... 9335 cal.

Chaleur par molécule-gramme :

	Cal
C_v..............................	3045
C_p..............................	3012
Chaleur de formation............	—20

Différence entre les chaleurs de combustion de l'éther propylique et de l'éther éthylique : 3042 — 2887 = 155 Cal.

β. *β-Diphényl-β-hydroxypropiophénone.*

$$\begin{matrix} C^6H^5 \searrow & & \\ & C\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5 & \\ C^6H^5 \nearrow & \mid & \\ & OH & \end{matrix}$$

On a préparé ce corps d'après les indications de Vorländer (1), à partir du dibenzoylméthane et du bromure de phénylmagnésium. Le rendement est assez mauvais, 35-40 p. 100. Le produit est peu soluble dans l'alcool éthylique. On le purifie par trois cristallisations dans cet alcool. Son point de fusion n'a pas changé dans les deux dernières cristallisations. Cristaux blancs, fus. 117°

Combustion :

	Poids en gr.	Δ r lue	Δ r corrigée	Q totale	NO³H	Mèche	Q pastille	Q gramme
I........	0,7375	2,530	2,5317	6197,6	5,4	6,00	6186,2	8387,8
II.......	0,6417	2,208	2,2055	5399,2	5,8	5,50	5387,8	8396,2
III......	0,8395	2,885	2,885	7062,5	4.9	7,50	7050,1	8398,0

Q (moyenne).................. 8994 cal.

Chaleur par molécule-gramme :

	Cal
C_v..............................	2536
C_p..............................	2534
Chaleur de formation	+ 67

Benzophénone.

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}C^6H^5 \\ \| \\ O \end{matrix}$$

Nous sommes partis du produit commercial. On l'a fait cristalliser

(1) *D. ch. G.*, 1923, t. 53, p. 1136.

dans l'alcool, l'éther, et, en outre, deux fois dans l'alcool. Le produit des deux dernières cristallisations fond à 18°,5-19°.

Combustion :

	Poids en gr.	ΔT		Q totale	NO^3H	Mèche	Q pastille	Q gramme
		lue	corrigée					
I	0,9437	3,296	3,2964	8069,6	6,37	6,25	8057,0	8537,6
II	0,7941	2,774	2,7735	6789,5	6,37	8,75	6774,4	8531,0
III	0,8614	3,011	3,0117	7372,4	7,10	8,75	7356,5	8540,2

Q (moyenne) .... 8536 cal.

Chaleur par molécule-gramme :

	Cal
C_v	1554
C_p	1553
Chaleur de formation	+ 18

La benzophénone avait déjà été brulée par Stohmann (1). Il avait trouvé pour C_p 1557Cal,5, moyenne de cinq déterminations se répartissant entre 1550,8 et 1562,6 !

Les données thermochimiques étant rassemblées, voyons maintenant quelles conclusions nous pouvons en tirer :

En premier lieu, on peut affirmer que le corps obtenu par l'action de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique sur le carbinol acétylénique, est un éther oxyde.

En effet, Berthelot (2) a montré que si l'on considère dans un alcool le remplacement d'un H par CH^3, la chaleur de combustion du corps obtenu est différente suivant que la substitution conduit à l'homologue supérieur, ou à l'éther oxyde, c'est-à-dire suivant que le groupe CH^3 remplace un atome d'hydrogène lié au carbone ou un atome d'hydrogène lié à l'oxygène.

Dans le premier cas, la substitution s'opère avec dégagement de chaleur, dans le second, avec une légère absorption, et la différencie entre la chaleur de combustion d'un alcool et de son homologue supérieur est en moyenne de 155 Calories, tandis que la différeuce entre la chaleur de combustion d'un alcool et de son éther oxyde méthylique est en moyenne de 166 Calories environ. Les corps étant pris dans le même état.

Le premier nombre correspond à la différence de la chaleur de

(1) Stohmann, Rodatz, Sterzberg, *Journal für praktische Chemie*, 1887 (2), t. 36, p. 357.

(2) Berthelot, *Ann. Chim. et Phys.* (7), 1895, t. 6, p. 5.

combustion des corps homologues d'une même série. Il a été mainte et mainte fois vérifié.

Pour le second, correspondant à l'éthérification, nous avons un certain nombre de déterminations concordantes.

Voici, par exemple, les nombres donnés par Thomsen (1), pour 3 alcools et 3 éthers oxydes méthyliques, pris dans le même état :

	Chaleur de combustion	Différence.
CH^3OH	182 Cal.	167 Cal.
$CH^3\text{-}O\text{-}CH^3$	349 —	
C^2H^5OH	340 —	165 —
$C^2H^5\text{-}O\text{-}CH^3$	505 —	
$CH^2{=}CH\text{-}CH^2OH$	464 —	163 —
$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^3$	627 —	
$CH{\equiv}C\text{-}CH^2OH$	451 —	172 —
$CH{\equiv}C\text{-}CH^2OCH^3$	603 —	
C^6H^5OH	768 —	168 —
$C^6H^5O\text{-}CH^3$	936 —	

D'autre part, Stohmann (2) a donné les nombres suivants :

m $C^6H^4(OH)(OH)$	683 Cal.	
m $C^6H^4(OCH^3)(OCH^3)$	1025 —	340 Cal. soit pour une fonction 170 Cal.

Et Berthelot et Longuinine (3).

p. $C^6H^4(OH)(OH)$	685 —	
p $C^6H^4(OCH^3)(OCH^3)$	1015 —	330 Cal. soit pour une fonction 165 Cal.

La moyenne de la différence entre la chaleur de combustion de l'éther oxyde méthylique et celle de l'alcool est approximativement 167 Cal.

Nous avons trouvé pour la différence entre les chaleurs de combustion du diphénylphényléthinylcarbinol et de son éther méthylique 166 Calories.

Ce résultat confirme donc bien la place du CH^3. Il est lié à l'oxygène du *carbinol*.

Quant aux éthers éthyliques et propyliques, ce sont bien aussi des éthers oxydes; en effet, la différence entre les chaleurs de

(1) Thomsen, *Zeit. Phys. Chem.*, 1905, t. **52**, p. 343.
(2) Stohmann, *J. f. prak. Chem.*, 1891, t. **45**, p. 354.
(3) Berthelot et Longuinine, *A. Ch. et Phys.*, 1888, t. **13**, p. 335.

combustion de l'éther éthylique et de l'éther méthylique est 152 Calories, entre l'éther propylique et l'éther éthylique 155, nombres qui concordent bien avec la différence à peu près constante entre les chaleurs de combustion des composés homologues.

Les données thermochimiques n'apportent aucun éclaircissement sur le mécanisme intime de la transformation du diphénylphényléthinylcarbinol en phénylbenzalacétophénone et sur la migration de l'oxhydrile, mais elles nous indiquent néanmoins que la transformation se fait avec un dégagement de chaleur important.

Nous ne sommes pas en mesure de déterminer la variation de l'énergie libre qui correspond à cette transformation et de nous expliquer ainsi pourquoi elle se produit facilement, mais la variation d'énergie totale entre les deux corps est assez élevée pour que nous puissions conclure que la transformation doive se faire complètement, et d'une façon non reversible à la température ordinaire. Elle correspond à un dégagement de 27 Calories (— 10 + 37). Ces corps étant pris à l'état cristallisé. La forme cétone éthylénique est donc beaucoup plus stable que la forme carbinol.

Si la thermochimie ne nous fait pas connaître le mécanisme de cette transformation, elle nous donne cependant certaines présomptions en faveur de la formule qui a été donnée pour cette cétone, qui résulte de la transformation du carbinol.

En effet, si nous considérons cette cétone comme formée, par la combinaison hypothétique de la benzophénone et de l'acétophénone, avec élimination d'H^2O, nous pouvons écrire :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CO \text{ sol.} + CH^3\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \text{ liq.} =$$
$$+ 18 \text{ Cal.} \qquad\qquad + 39^{Cal},5$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.}$$
$$- 10 \text{ Cal.} \qquad\qquad + 69 \text{ Cal.}$$
$$Q = 1^{Cal},5$$

La réunion des deux molécules avec élimination d'eau et l'établissement d'une double liaison correspondrait donc au dégagement de $1^{Cal},5$.

Or, cette quantité de chaleur est très voisine de celle qui correspond à l'établissement d'une double liaison, à partir d'un groupe cétonique (ou aldéhydique) et d'un groupe méthyle avec élimination de H^2O.

Par exemple, si nous considérons la formation du stilbène $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5$ à partir de l'aldéhyde benzoïque et du toluène, la chaleur dégagée (calculée d'après les chaleurs de formation) serait :

$$C^6H^5CHO \text{ liq.} + CH^3\text{-}C^6H^5 \text{ liq.} = C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.}$$
$$23^{Cal},3 \qquad 2^{Cal},3 \qquad - 43^{Cal},1 \qquad 69 \text{ Cal.}$$

Soit : $Q = 0^{Cal},3$

Les deux chaleurs de réaction se correspondent donc à environ 1 calorie près, ce qui est une bonne concordance pour des nombres calculés d'après les chaleurs de combustion.

Les données thermochimiques donnent ainsi une indication de plus pour assigner au corps résultant de l'isomérisation du carbinol la formule cétonique avec double liaison, formule qui lui a été donnée, comme on l'a vu, par Meyer et Schuster, et d'après des considérations d'ordre purement chimique.

Enfin, si l'on considère la diphénylhydroxypropiophénone :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} \underset{\displaystyle OH}{\overset{}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

obtenue par la fixation d'une molécule d'eau, soit sur la triple liaison du carbinol acétylénique, soit sur la double liaison de l'acétone éthylénique, et, si l'on considère les quantités de chaleur dégagées par ces réactions, on constate qu'elles concordent avec celles qui se dégagent dans des réactions de même nature, mettant en jeu des corps, dont on connait bien les formules, et dont l'étude thermochimique a déjà été faite ; ce fait vient encore aider à la connaissance de la structure du carbinol et de la cétone.

Ainsi, d'après les chaleurs de formation que nous avons données ci-dessus, la fixation de H^2O, sur la liaison acétylénique du carbinol, s'opère avec un dégagement de chaleur que l'on calcule par la formule :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} \underset{\displaystyle OH}{C}\text{-}C\equiv C\text{-}C^6H^5 \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} = \begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} \underset{\displaystyle OH}{C}\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \text{ sol.}$$

$$-37 \text{ Cal.} \quad +69 \text{ Cal.} \qquad\qquad +67 \text{ Cal.}$$

$$Q = 35 \text{ Cal.}$$

Or, dans leurs études sur les composés acétyléniques, MM. Moureu et André (1) ont donné, pour les chaleurs d'hydratation de certains composés acétyléniques, les valeurs suivantes :

$$CH \equiv CH \text{ gaz} + H^2O \text{ liq.} = CH^3CHO \text{ liq.} + 46 \text{ Cal.}$$

$$C^6H^5\text{-}C \equiv CH \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 \text{ liq} + 36 \text{ Cal.}$$

Il semble que la chaleur d'hydratation s'abaisse avec le poids de la molécule.

En particulier, elle semble diminuer par l'introduction du groupement phényle.

Mais il faut tenir compte de ce fait que, dans la première réaction, le corps acétylénique est pris sous la forme gazeuse, et l'aldéhyde sous la forme liquide.

(1) *Ann. Chim.* (9), 1914, t. 1, p. 142.

Seule, la deuxième réaction d'hydratation où tous les corps sont pris dans leur état condensé peut être comparée à la réaction d'hydratation du carbinol acétylénique

Le dégagement de chaleur dans l'hydratation du phénylacétylène, 36 Calories, est en bonne concordance avec les 35 Calories que nous avons calculées pour la fixation de H^2O sur notre carbinol acétylénique.

Quant à la chaleur de fixation de H^2O, sur la double liaison de notre cétone éthylénique, avec formation d'une fonction alcool, c'est à l'hydratation des composés éthyléniques que nous devons la comparer.

Dans la réaction :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > C = C\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + H^2O = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} > \underset{OH}{\underset{|}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

$$-10 \text{ Cal.} \quad +69 \text{ Cal.} \quad +67 \text{ Cal.}$$

la quantité de chaleur dégagée est de 8 Calories.

Si nous calculons maintenant, par comparaison, la chaleur de fixation sur les doubles liaisons de H^2O liq. (le composé éthylénique et l'alcool étant pris dans le même état) nous arrivons aux résultats suivants :

Avec le propylène (1) :

$$C^3H^6 \text{ gaz} + H^2O \text{ liq.} = C^3H^8O \text{ gaz}$$

$$-9^{Cal},4 \quad +69 \text{ Cal.} \quad +68^{Cal},5$$

$$Q = 8^{Cal},9$$

Avec l'amylène (2) :

$$C^5H^{10} \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} = C^5H^{12}O \text{ liq.}$$

$$+14^{Cal},1 \quad +69 \text{ Cal.} \quad +91^{Cal},6$$

$$Q = 8^{Cal},5$$

Cette concordance remarquable (et qui est, par un effet de hasard, beaucoup meilleure que les erreurs d'expériences ne le laissent prévoir) permet de regarder la diphénylhydroxypropiophénone comme provenant de la fixation d'une molécule d'eau sur la phénylbenzalacétophénone, ce qui renforce encore les raisons que

(1) Nombres donnés par Berthelot, *Thermochimie*, II. Données expérimentales.

(2) La chaleur de formation de l'amylène liquide (provenant de l'alcool amylique de fermentation) a été calculee d'après la chaleur de combustion donnée par Thomsen pour l'amylène gazeux (*Zeit. fur Phys. Ch.*, 1905, t. **52**, p. 34), et la chaleur de vaporisation déterminée par Berthelot (*Ann. Chim. et Phys.*, 1876, t. **9**, p. 295).

La chaleur de formation de l'alcool amylique (de fermentation liquide) a été donnée par Longuinine (*Ann. Chim. et Phys.*, 1880, t. **21**, p. 142).

l'on a eues d'attribuer, à cette dernière, la formule d'une cétone éthylénique.

En résumé, l'étude thermochimique du diphénylphényléthinylcarbinol et des corps qui en dérivent, apporte un certain nombre de preuves, ou tout au moins de présomptions, qui confirment les résultats obtenus déjà, par voie purement chimique.

Elle confirme, en particulier, l'existence des éthers-oxydes et fixe la formule du composé qui se forme par isomérisation du carbinol.

(Travail du Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, Paris.)

N° 154. — Sur la réduction électroiytique de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone en vue de sa transformation en 3.3'-diaminodiphénylsulfone; par M. J. LACROIX.

(26.7.1924.)

L'action du mélange sulfonitrique sur la diphénylsulfone conduit à un dérivé dinitré dont la constitution diméta a été établie dans un travail récent par MM. Martinet et Haehl (1).

Dans le présent travail, je me suis efforcé de déterminer les meilleures conditions de réduction électroiytique de ce dérivé en vue de sa transformation en diamine correspondante, c'est-à-dire en 3.3'-diaminodiphénylsulfone.

J'ai utilisé pour la préparation de la diphénylsulfone nécessaire à mon étude le procédé que M. Fouque a publié avec ma collaboration dans le *Bulletin de la Société chimique* (4ᵉ série, t. **33**, p. 180; 1923). Je crois utile d'indiquer le mode opératoire qui m'a paru le plus avantageux pour effectuer la nitration de la diphénylsulfone.

On introduit 30 gr. de diphénylsulfone dans un ballon d'un demi-litre refroidi par un courant d'eau et contenant un mélange sulfonitrique obtenu en ajoutant 100 cc. d'acide sulfurique concentré (66° B) à 90 cc. d'acide nitrique fumant de densité 1,48.

La masse s'échauffe et la diphénylsulfone se dissout; on chauffe alors à 100° au bain-marie pendant 40 minutes environ. Au bout de ce temps, on ajoute lentement et en refroidissant un mélange de 70 cc. d'eau avec 200 cc. d'acide sulfurique à 66° B. On obtient ainsi une précipitation abondante de petits cristaux de dinitrodiphénylsulfone (2). On sépare le liquide acide et on élimine la majeure partie de l'acide azotique et les dernières impuretés en lavant le précipité cristallin avec un mélange d'eau et d'acide sulfurique identique au précédent, puis avec un mélange moins riche en

(1) J. Martinet et A. Haehl, *C. R.*, Nov. 1921, t. **173**, p. 775.

(2) Après la nitration, on ne doit pas verser le contenu du ballon dans de l'eau, car on précipite ainsi, en même temps que le dérivé nitré, une matière visqueuse qu'il est très difficile d'enlever ensuite; on ne peut l'éliminer que par des lavages répétés à l'alcool ou des cristallisations successives dans l'acide acétique cristallisable.

acide sulfurique et finalement avec de l'eau pure jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique. On essore le précipité et on le sèche à la température ordinaire. On obtient ainsi de 33 à 36 gr. de cristaux de dinitrodiphénylsulfone absolument blancs fondant à 197°.

Essais préliminaires.

Dans des essais préliminaires, j'ai suivi la réduction électrolytique de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone en mesurant le volume d'hydrogène dégagé à la cathode.

Il résulte de ces essais que la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone en solution alcoolique modérément acide est un bon dépolarisant de l'hydrogène sur des cathodes eu plomb, mercure, étain, cuivre. La dépolarisation est d'autant plus active que la température du liquide cathodique est plus élevée et, à l'ébullition, tout dégagement d'hydrogène cathodique peut être supprimé jusqu'à une densité de courant voisine de 0,1 ampère par centimètre carré. L'agitation du liquide cathodique favorise aussi la dépolarisation.

A la température de l'ébullition, la solution cathodique prend une teinte brunâtre; il se forme des matières résineuses incristallisables, surtout si on utilise comme cathode un métal présentant une surtension élevée (plomb, mercure), et le rendement en 3.3'-diaminodiphénylsulfone diminue.

A cause des réactions secondaires qui, comme nous venons de le voir, peuvent devenir très importantes, la mesure du volume d'hydrogène ne permet pas de déterminer la quantité de 3.3'-diaminodiphénylsulfone formée. Cette détermination peut se faire en dosant cette amine au moyen d'une solution de nitrite de sodium.

Contrôle chimique de la préparation électrolytique de la 3.3'-diaminodiphénylsulfone par titrage au moyen de nitrite de sodium.

La 3.3'-diaminodiphénylsulfone est une base diazotable qui fournit un dérivé tétrazoïque (1); on peut donc la doser au moyen d'une solution de nitrite de sodium et suivre ainsi facilement la marche de l'électrolyse.

Comme réactif indicateur, j'ai utilisé une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique préparée suivant les indications de Lunge (2). On dissout 0gr,5 de diphénylamine dans 100 cc. d'acide sulfurique à 66° B que l'on additionne de 20 cc. d'eau. On dispose quelques gouttes de cette solution sur un carreau de faïence très propre et bien sec; on place aussi près que possible d'une de ces gouttes, sans les faire toucher, une goutte de la solution à doser. Un léger excès d'acide azoteux est reconnaissable à la belle couleur, d'un bleu très pur, qui se produit sur le bord de la goutte contenant la diphénylamine en solution. Cette réaction est très sensible : d'après les essais que j'ai effectués, la solution de diphénylamine employée dans ces conditions permet de déceler 0gr,009 de nitrite

(1) Brevets allemands 30.598 et 61.826.
(2) Treadwell, *Analyse qualitative*, p. 384.

de sodium par litre, pratiquement 1 centigramme. Le réactif à la diphénylamine présente l'avantage sur le papier ioduré amidonné de donner une coloration bleue beaucoup plus nette et de n'être sensible, dans les conditions où il est utilisé, qu'à l'acide azoteux et non à d'autres composés pouvant prendre naissance pendant l'électrolyse (dérivés chlorés, par exemple).

Les solutions de nitrite de sodium ayant servi à effectuer les dosages de la 3.3'-diaminodiphénylsulfone ont été titrées par le permanganate de potassium. Les titres trouvés ont été contrôlés à l'aide d'une solution de chlorhydrate d'aniline.

Pour suivre la marche de l'électrolyse on prélève de temps en temps un volume déterminé de la solution cathodique que l'on titre d'abord avec une solution à $0^{gr},5$ environ de nitrite de sodium par litre, puis avec une solution d'une teneur plus élevée quand la concentration en 3.3'-diaminodiphénylsulfone est devenue suffisante (1).

D'après la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyseur et le volume de la solution cathodique, on calcule le rendement du courant en 3.3'-diaminodiphénylsulfone.

Dans la pratique de ces dosages, les causes d'erreurs importantes sont trop nombreuses pour que les résultats trouvés aient une valeur absolue. Néanmoins, la méthode d'analyse que j'ai adoptée est d'une précision suffisante pour rendre compte de l'allure générale de l'électrolyse et pour permettre d'étudier l'influence des divers facteurs sur la marche de la réaction.

Résultats expérimentaux.

Pour opérer la réduction de la 3.3'-diuitrodiphénylsulfoue en 3.3'-diaminodiphénylsulfone, j'ai utilisé le procédé indiqué pour la première fois par Bœhringer (2) et appliqué par Chilcsotti (3) à la préparation de nombreuses amines aromatiques. Ce procédé, généralement adopté aujourd'hui pour la réduction des composés nitrés en amines correspondantes, consiste à employer une cathode en platine ou en nickel recouverte d'une couche d'un autre métal à l'état spongieux, en particulier d'étain, de cuivre ou de zinc. Ce dépôt de métal spongieux est obtenu en ajoutant au liquide cathodique une petite quantité d'un sel de ce métal.

On augmente ainsi considérablement la surface active d'hydrogénation de la cathode; de plus, l'action catalytique de ces métaux spongieux favorise la production de l'amine correspondant au dérivé nitré à réduire (4).

Pour déterminer les meilleures conditions expérimentales de la

(1) On calcule, d'après la sensibilité du réactif à la diphénylamine, l'excès de solution de nitrite de sodium qu'il faut ajouter après la diazotation pour produire la coloration bleue.

(2) Bœhringer, Brevet allemand 161.942 (1899).

(3) Chilesotti, *Z. Elecktr.*, 1901, t. 7, p. 770.

(4) Chilesotti, *Z. Elektr.*, 1901, t. 7, p. 768.

préparation de la 3.3'-diaminodiphénylsulfone, j'ai étudié les principaux facteurs suivants :

1° Nature du dépôt cathodique;
2° Nature et concentration de l'acide;
3° Densité du courant à la cathode;
4° Température du liquide cathodique;
5° Agitation du liquide cathodique;
6° Etat de division de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone;
7° Durée de l'électrolyse.

1° *Nature du dépôt cathodique.* — Dans une première expérience, j'ai cherché quel est le dépôt le plus avantageux pour la préparation de la 3.3'-diaminodiphénylsulfone. Pour cela j'ai effectué trois électrolyses en faisant varier la nature du dépôt métallique et en maintenant les autres conditions aussi identiques que possible. J'ai employé un liquide cathodique fortement alcoolique, les essais préliminaires ayant montré la nécessité d'opérer la réduction avec un tel liquide pour avoir une bonne dépolarisation.

Expérience I. — Liquide cathodique : 120 cc. d'alcool à 95°; 8 cc. d'eau; 6 cc. d'acide chlorhydrique à 22° B.; 10 gr. de 3.3'-dinitrodiphénylsulfone.

Cathode : Lame de nickel de 100 cm². I = 4 ampères.

Température du liquide cathodique θ = 65°.

Agitation intermittente du liquide cathodique.

Les rendements en courant et en produit ont été déterminés 2 heures après le début de l'électrolyse, c'est-à-dire après le passage de 8 AH.

Voici les résultats :

Nature du dépôt	Rendement en courant 0/0	Rendement en produit 0/0
Etain spongieux (0gr,6 Sn)	60	95
Cuivre spongieux (0gr,6 Cu)	58	93
Zinc sponaieux (1 gr.)	40	Non déterminé

Comme nous le verrons, la température de 65°, à laquelle les essais précédents ont été effectués, n'est pas la plus favorable à l'obtention d'un bon rendement en courant. Une température supérieure est préférable, mais ne permet pas, dans le cas où on emploie un sel de zinc, un dépôt régulier et adhérent de ce métal sur la cathode en nickel. Même au-dessous de 65°, le zinc se détache en partie de la cathode, malgré une concentration relativement grande de ses ions : c'est ce qui explique que son emploi conduise à un rendement en courant médiocre. Le cuivre, au contraire, se dépose très facilement, sa tension de polarisation étant inférieure à la tension de polarisation de l'hydrogène. L'étaiu se dépose également bien, même à des températures supérieures à 65°, mais le dépôt obtenu est moins adhérent que le dépôt de cuivre; néanmoins, on doit le préférer à ce dernier, car il permet d'obtenir des rendements un peu plus élevés et une amine brute plus facile à purifier.

Dans toutes mes expériences, j'ai utilisé une solution de chlorure stanneux préparée en dissolvant 20 gr. d'étain pur dans de l'acide chlorhydrique à 22° B. et étendant la solution obtenue à 100 cc. avec

de l'eau distillée. 3 à 4 cc. de cette solution suffisent en général pour obtenir un dépôt d'étain bien adhérent à la cathode.

2° *Nature et concentration de l'acide.* — Pour acidifier le liquide cathodique, on peut utiliser indifféremment l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Les rendements sont très sensiblement les mêmes dans les deux cas, toutes les autres conditions restant égales.

Pendant l'électrolyse, le sulfate de 3.3'-diaminodiphénylsulfone commence à se déposer beaucoup plus tôt que le chlorhydrate, car il est bien moins soluble que ce dernier. Ainsi, dans une expérience effectuée un peu au-dessous de 70° avec 100 cc. d'un électrolyte composé de 100 p. d'alcool à 88° et de 7 p. de SO^4H^2, la cristallisation du sulfate s'est produite dans les parties froides de l'électrolyseur, quand la teneur du liquide cathodique en amine est devenue égale à 6gr,5. L'électrolyse a alors été arrêtée et le sulfate s'est pris en masse dans le becher.

Quand on utilise comme électrolyte une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, le chlorhydrate de 3.3'-diaminodiphénylsulfone ne se dépose pas pendant l'électrolyse et ne cristallise par refroidissement que si la teneur du liquide cathodique en amine est voisine de 9 0/0.

Remarque. — Il résulte de ce qui précède que si l'on veut suivre pendant un temps assez long la marche de l'électrolyse, on ne peut pas acidifier le liquide cathodique au moyen d'acide sulfurique, les titrages devenant impossibles par suite du dépôt de sulfate de 3.3'-diaminodiphénylsulfone. .

Concentration de l'acide. — La concentration en acide peut varier dans des limites assez étendues sans qu'il en résulte une modification sensible des rendements en produit et en courant. Les différences que l'on constate en employant des électrolytes de teneur différente en acide sont de l'ordre des erreurs d'expérience : il est donc inutile de les indiquer.

Pratiquement, on choisira une concentration en acide telle que la cathode de nickel ne soit pas attaquée et que la conductibilité soit bonne, afin de consommer le moins d'énergie électrique possible. Cette concentration correspond à une solution cathodique à 7-8 0/0 d'acide chlorhydrique 22° B. ou à 6-7 0/0 d'acide sulfurique 66° B.

Dans tous les cas, on utilise comme liquide anodique une solution d'acide sulfurique à 10 0/0 environ de SO^4H^2. Cette solution présente une bonne conductibilité et permet d'éviter un dégagement trop abondant de chlore à l'anode quand on se sert d'acide chlorhydrique comme catholyte.

3° *Densité de courant à la cathode.* — J'ai exprimé cette densité en ampères par centimètre carré d'électrode utile. Il s'agit, bien entendu, de la densité apparente, la surface active constituée par le dépôt d'étain spongieux étant beaucoup plus grande que celle mesurée géométriquement.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus dans deux expériences II et III. Dans l'expérience II, on a utilisé comme cathode une plaque de nickel, dans l'expérience III une toile de même métal (1). Tous les essais ont été effectués dans les mêmes condi-

(1) Cette toile de nickel avait 81 mailles au cm^2.

tions et le rendement a été déterminé dans un intervalle de 40 minutes, une demi-heure après le début de l'électrolyse.

Expérience II (plaque de nickel).		Expérience III (toile de nickel)	
Densité cathodique par cm^2	Rendement du courant 0/0	Densité cathodique par cm^2	Rendement du courant 0/0
0,030	90	0,040	90
0,045	66	0,051	79
0,055	54	0,058	65

Ce tableau montre : 1° Que le rendement décroît quand la densité du courant augmente. Ce fait est normal, la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone étant, en solution alcoolique, un bon dépolarisant (1).

2° Qu'il est plus avantageux d'utiliser, comme cathode, une toile qu'une plaque de nickel. Le dépôt d'étain présente une surface active plus grande sur une toile que sur une plaque à cause de la texture même de la toile. Cette dernière permet d'élever davantage la densité apparente, la densité réelle restant la même dans les deux cas. De plus, les cristaux d'étain déposés par électrolyse se détachent plus facilement d'une cathode lisse que d'une toile où ils sont pris dans les mailles.

La règle énoncée par Dony-Hénault au sujet de la densité de courant : « Plus la concentration du dépolariseur augmente, plus la densité de courant peut être élevée sans perte de rendement », est vérifiée d'une façon très nette dans le cas de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone. Ainsi, ajoutons au liquide cathodique, pendant l'électrolyse, 4 à 5 gr. de dérivé nitré : les parties les plus fines de ce dérivé se dissolvent très rapidement ou restent en suspension (2). L'expérience montre que l'on peut alors relever la densité apparente à 0,08 a/cm^2 sans observer pendant plusieurs minutes de dégagement d'hydrogène. Le rendement est quantitatif, car pendant quelques instants la concentration du dépolarisant est relativement grande dans la « couche de contact » de la cathode.

Tous les facteurs capables d'empêcher la chute de concentration du dérivé nitré autour de la cathode (agitation, température...) permettent de relever la densité du courant.

C'est l'influence de ces divers facteurs que nous allons maintenant examiner.

4° *Influence de la température.* — La température est un facteur essentiel de la réduction électrolytique de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone.

Son influence est mise en évidence dans le tableau suivant indi-

(1) Dony-Hénault, *Princ. et Applic. de l'Electrochimie*, p. 171.

(2) Il est probable qu'une partie de l'hydrogène cathodique réduit directement ces petites particules solides (V. Dony-Hénault, *Princ. et Applic. de l'Electr.*, p. 157.)

quant les résultats d'une série d'essais effectués dans les mêmes conditions à diverses températures.

Le rendement en courant a été déterminé dans un intervalle de 40 minutes, une demi-heure après le début de l'électrolyse.

Expérience IV. — Conditions communes à tous les essais :

Liquide cathodique : 120 cc. alcool à 95°;8 cc. d'eau; 8 cc. d'acide chlorhydrique à 22° B.: 4 cc. de la solution de $SnCl^2$; 10 gr. de 3.3'-dinitrodiphénylsulfone.

Cathode : Lame de nickel de 100 cm². I = 3 ampères.

De = 0,03 amp./cm². Agitation intermittente du liquide cathodique.

Température	Augmentation trouvée de $SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ en gr.	Augmentation calculée de $SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ en gr.	Rendement en courant 0/0	Observations
40-42°.....	0,38	1,54	26	
50-51	0,60	1,54	39	
59-61	0,88	1,54	57	
70-71	1,32	1,54	86	La solution se colore légèrement en jaune.
72-73	1,32	1,54	86	La cathode en Ni est lég^t attaquée par HCl.
81° (ébullition)....	1,08	1,54	70	Le dépôt de Sn se détache en partie de la cathode.

Voici le diagramme correspondant au tableau précédent :

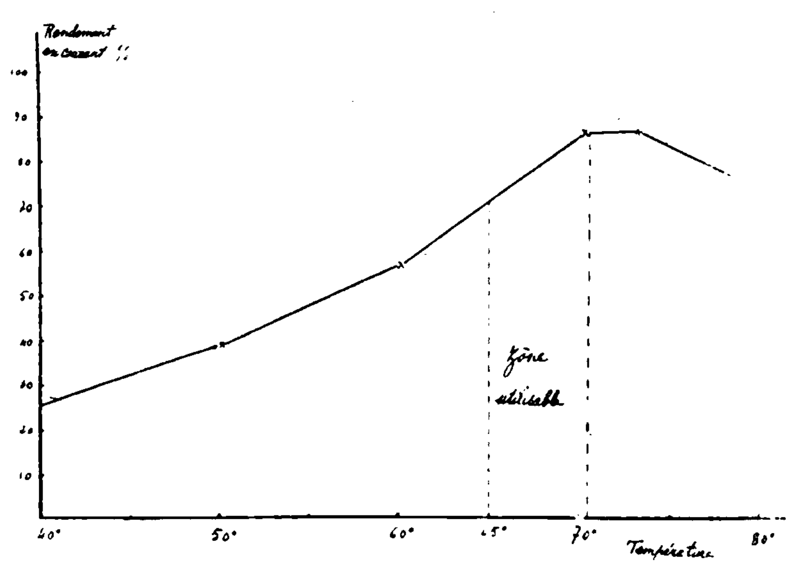


Fig. 1.

Il résulte de ces essais que le rendement maximum est obtenu quand on opère l'électrolyse aux environs de 70°. Jusqu'à cette température, le rendement varie dans le même sens que la solubilité de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone dans le liquide cathodique (1). Au-dessus de 75°, le rendement diminue nettement.

Cette diminution tient en partie à ce que la surface active d'hydrogénation devient plus petite, le dépôt d'étain spongieux se détachant assez facilement de la cathode; mais elle tient surtout à l'importance des réactions secondaires qui réduisent le rendement en produit. Pour vérifier ce dernier point, j'ai opéré une électrolyse en maintenant le liquide cathodique presque constamment à l'ébullition (79° à 81°).

Dans cette expérience, sur 15 gr. de dérivé nitré introduits dans le compartiment cathodique, 1gr,9 sont restés inaltérés; il est donc entré en réaction 13gr,1 de dérivé nitré et comme 11gr,4 seulement ont été transformés en dérivé aminé, le rendement en produit est égal à $\frac{11,4}{13,1} = 0,87 = 87$ 0/0, tandis qu'il dépasse 95 0/0 quand on effectue la réduction au-dessous de 70°. Les produits provenant des réactions secondaires se retrouvent quand on traite la solution cathodique par une lessive de soude : ils se rassemblent en grumeaux résineux (2) enrobant le dérivé aminé dont la purification est rendue ainsi plus difficile.

Pour réaliser pratiquement la réduction électrolytique de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone en 3.3'-diaminodiphénylsulfone, on devra donc maintenir la température du liquide cathodique au voisinage immédiat de 70°. Au-dessous de cette température, la dépolarisation est peu active par suite du peu de solubilité du dérivé nitré et le rendement en courant est insuffisant; au-dessus, la cathode de nickel est attaquée et l'amine devient de plus en plus difficile à purifier à mesure que l'on se rapproche de la température d'ébullition.

5° *Agitation du liquide cathodique.* — Pour obtenir un bon rendement en courant dans la préparation électrolytique de la 3.3'-diaminodiphénylsulfone, il est absolument indispensable d'agiter le liquide cathodique surtout vers le fond du bécher où se rassemble la majeure partie du dinitro.

Expérience V. — Les trois électrolyses suivantes montrent d'une façon très nette l'influence de l'agitation.

Conditions communes à ces trois électrolyses :

Liquide cathodique : 120 cc. d'alcool à 95°; 8 cc. d'eau; 8 cc. d'acide chlorhydrique à 22° B; 4 cc. de solution de chlorure stanneux; 15 gr. de dinitro.

Cathode : toile de nickel. Surface de la cathode = 136 cm². $I = 5$ ampères. $66° < \theta < 70°$.

(1) Cette solubilité presque nulle à la température ordinaire augmente beaucoup avec la température. A 78-80°, 100 cc. du liquide cathodique dissolvent 1 gr. environ de 3.3'-dinitrodiphénylsulfone.

(2) Cette matière résineuse incristallisable peut se séparer en grande partie du dérivé aminé par filtration à chaud sur du noir animal.

Le rendement en courant a été déterminé dans un intervalle d'une heure et demie, une demi-heure après le début de l'électrolyse.

		Rendement en courant 0/0
Electr. 1 :	Pas d'agitation.....................	38
Electr. 2 :	Agitation chaque 5 minutes à l'aide du thermomètre et de la cathode...	66
Electr. 3 :	Agitation continue à l'aide d'un petit agitateur mécanique..............	70

Pendant la réduction électrolytique de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone on devra donc agiter le plus souvent possible le liquide cathodique, à l'aide du thermomètre et de la cathode que l'on soulève et abaisse par saccades.

L'agitation mécanique est une cause de complication qu'il vaut mieux éviter, l'avantage résultant de son emploi étant trop minime.

6° *Influence de l'état de division de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone.* — La solubilité de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone dans le liquide cathodique est faible même à la température où on opère l'électrolyse et il faut un grand excès non dissous de ce composé pour que la dépolarisatiou soit suffisante.

L'état de division de cet excès de dinitro influe sensiblement sur le rendement du courant. Deux expériences VI et VII ont été effectuées dans les mêmes conditions; mais dans l'expérience VI on a utilisé un dinitro finement pulvérisé, tandis que dans l'expérience VII, la réduction a porté sur un dinitro en assez gros cristaux obtenus par refroidissement lent d'une solution dans l'acide sulfurique.

Heure	Intensité (ampères)	Différence de potentiel aux bornes (volts)		Rendement en courant 0/0	
				Exp. VI Dinitro pulvérisé	Exp. VII Dinitro en cristaux assez gros
	VI et VII	VI	VII		
2 00.....	5,0	4,8	4,9		
2 30.....	5,0	4,8	4,9	90	86
3 00.....	5,0	5,0	5,2	79	70
3 30.....	5,0	5,1	5,2	68	55
4 00.....	5,0	5,1	5,3	42	31

L'examen de ce tableau montre que le rendement en courant est meilleur dans l'expérience VI que dans l'expérience VII et qu'il diminue régulièrement pendant l'électrolyse.

Cette variabilité du rendement tient à ce que la 3.3'-dinitrodiphé-

nylsulfone se dissout d'autant plus rapidement (1) et reste d'autant mieux en suspension qu'elle est plus finement divisée. Dans la première demi-heure d'électrolyse, le rendement est sensiblement le même dans les deux cas, car même dans l'expérience VII, une petite partie du dérivé nitré se trouve à l'état de très menus fragments provenant de l'effritement des cristaux.

On peut constater facilement qu'une partie du dérivé nitré, qu'il soit en poudre ou en cristaux, se trouve dans un état éminemment favorable à la réduction, car si pendant une électrolyse on en introduit une nouvelle quantité (3 à 4 gr.) dans le compartiment cathodique, tout dégagement d'hydrogène est supprimé pendant quelques minutes.

Comme le rendement en produit ne semble pas sensiblement diminuer en fonction du temps, on ne peut expliquer la baisse considérable du rendement en courant pendant l'électrolyse, que par suite de la non-homogénéité absolue du dérivé nitré. Au début, les parties les plus fines de ce dérivé se dissolvent très rapidement (2) ou restent en suspension : la concentration du dépolarisant est grande autour de la cathode et le rendement en courant excellent. Ensuite, la vitesse de dissolution décroît constamment et devient insuffisante pour que la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone qui se dissout compense celle entrée en réaction : le rendement devient de plus en plus mauvais et à peu près nul quand il ne reste que 1 à 2 gr. de dérivé nitré dans le liquide cathodique.

Comme on peut le constater facilement en recueillant ce résidu et en le séchant, l'action sélective produite pendant l'électrolyse n'a laissé subsister que les cristaux ou fragments de cristaux les plus gros et les moins friables ne se dissolvant que très lentement dans l'alcool chauffé à 60-70°.

La 3.3'-dinitrodiphénylsulfone obtenue au moyen du mode opératoire précédemment décrit, est dans un état de division suffisant pour qu'on puisse l'employer directement sans pulvérisation préalable.

7° *Influence de la durée de l'électrolyse.* — J'ai été amené tout naturellement à suivre la variation du rendement en fonction du temps dans des expériences de plus longue durée que les précédentes. Dans ce but, j'ai effectué deux électrolyses VIII et IX qui ont duré chacune 4 heures. Dans la première j'ai ajouté, dès le début, dans le liquide cathodique, 20 gr. de dérivé nitré; dans la deuxième, j'ai introduit cette même quantité en trois fois.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Expérience VIII. — Liquide cathodique : 130 cc. d'alcool à 95°; 10 cc. d'eau; 10 cc. d'acide chlorhydrique à 22° B; 4 cc. de solution de chlorure stanneux; 20 gr. de dinitro.

(1) Quand on détermine la solubilité de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone dans l'alcool, on constate que l'obtention de l'équilibre entre la solution et l'excès de dinitro exige un temps considérable quand cet excès est en cristaux assez volumineux.

(2) Ce n'est pas seulement la vitesse de dissolution d'une poudre qui augmente à mesure que les grains sont plus petits, mais encore la solubilité elle-même.

Cathode : toile de nickel. Surface de la cathode : 136 cm^2. I = 5 ampères — θ = 70°.

Temps en heure	Total des ampères heures	$SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ obtenue en gr.	Augmentation trouvée de $SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ en gr.	Augmentation calculée de $SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ en gr.	Rendement du courant 0/0
0........					
1........	5	3,6	3,6	3,85	94
2........	10	7,0	3,4	3,85	88
3........	15	9,6	2,6	3,85	68
4........	20	10,8	1,2	3,85	31

Le rendement moyen du courant est égal à $\frac{10,8}{15,4} = 0,70 = 70$ 0/0.

Expérience IX. — Les conditions sont identiques à celles de l'expérience précédente, mais les 20 gr. de 3.3'-dinitrodiphénylsulfone ont été ajoutés en 3 fois.

Temps en heure	Dinitro introduit dans le compart. cathodique en gr.	$SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ obtenu en gr.	Augmentation trouvée de $SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ en gr.	Augmentation calculée de $SO^2(C^6H^4NH^2)^2$ en gr.	Rendement du courant 0/0	Observations
0	10					
1 00		3,3	3,3	3,85	86	
2 00	5	5,9	2,6	3,85	67	Aussitôt après l'addition, pas de dégagement d'H.
2 30		7,6	1,7	1,92	88	
3 00	5	8,9	1,3	1,92	67	Aussitôt après l'addition, pas de dégagement d'H.
3 30		10,4	1,5	1,92	78	
4 00		11,2	0,8	1,92	41	Fort dégagement d'H.

Le rendement moyen du courant est égal à $\frac{11,2}{15,4} = 0,72 = 72$ 0/0.

Le diagramme correspondant à ces deux expériences (*fig.* 2) rend compte, dans chaque cas, de l'allure générale de l'électrolyse.

Les temps exprimés en heures sont portés en abscisses; l'ordonnée à gauche indique le nombre de grammes de 3.3'-diaminodiphénylsulfone formée dans le compartiment cathodique, l'ordonnée à droite, le rendement du courant. Dans l'expérience VIII, après 3 heures environ, le rendement décroît très rapidement; dans l'expérience IX il est brusquement relevé après chaque addition

d'une nouvelle quantité de dérivé nitré. La courbe IX montre très nettement ce dernier phénomène.

La conclusion à tirer de ces expériences est que l'on devra arrêter l'électrolyse bien avant la transformation complète du

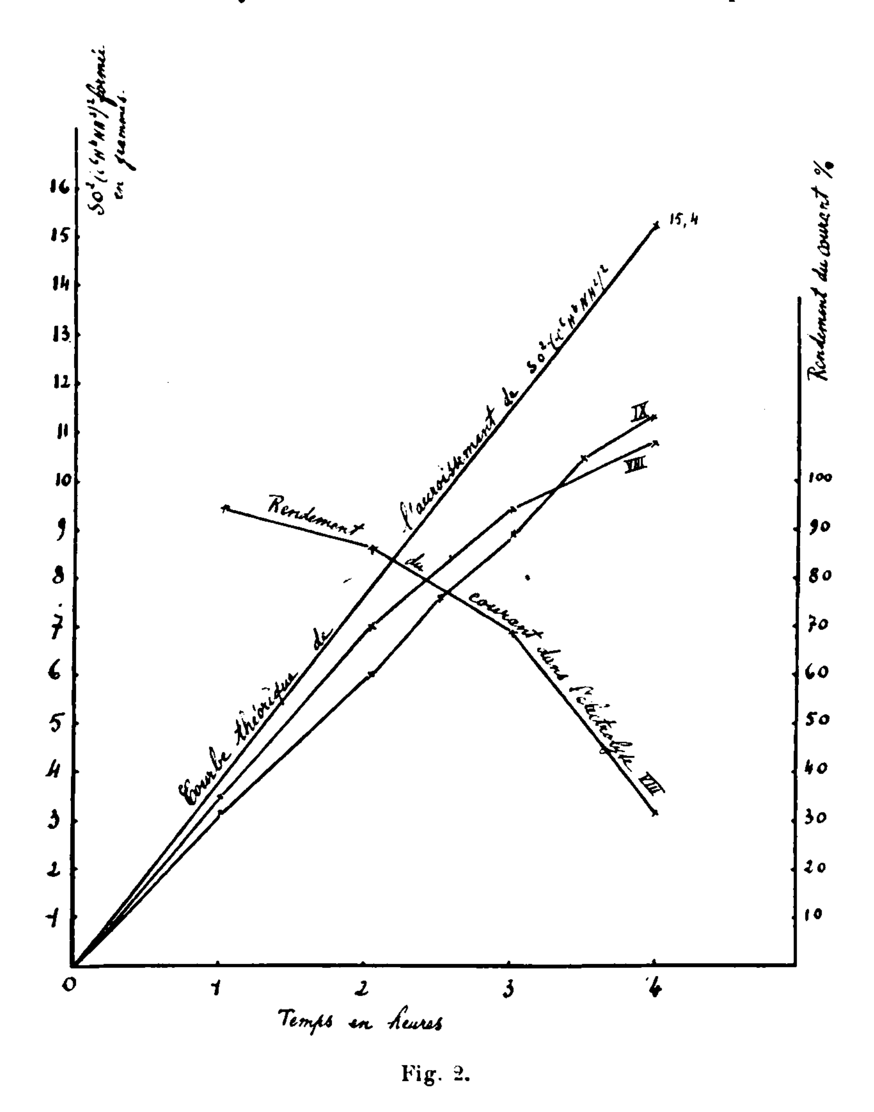


Fig. 2.

dérivé nitré (1), pour éviter une trop grande dépense d'énergie électrique.

(1) L'excès du dérivé nitré est récupéré très facilement par simple filtration du liquide cathodique légèrement étendu d'eau.

Conclusions.

Il résulte de cette étude que les meilleures conditions de réduction électrolytique de la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone en vue de sa transformation en 3.3'-diaminodiphénylsulfone sont les suivantes :

1° Emploi d'un liquide cathodique formé d'alcool à 80-90°, acidulé par de l'acide chlorhydrique et contenant en solution et en suspension la 3.3'-dinitrodiphénylsulfone;

2° Emploi d'une cathode en toile de nickel recouverte d'étain spongieux. Densité du courant à la cathode : 0,02 à 0,05 ampères par centimètre carré;

3° Emploi d'une anode en plomb et d'une solution d'acide sulfurique comme liquide anodique;

4° Température du liquide cathodique : 68° à 72°;

5° Agitation du liquide cathodique.

Pour la préparation pratique de la 3.3'-diaminodiphénylsulfone, on est conduit au mode opératoire suivant :

L'électrolyseur est constitué par un bécher de forme haute (17 cm. de haut, 6cm,5 de diamètre) dans lequel on introduit un vase poreux (15 cm. de haut, 4cm,5 de diamètre) servant de compartiment anodique. Dans l'intervalle compris entre le bécher et le vase poreux, on place une cathode cylindrique en toile de nickel, dont la hauteur est environ la moitié de celle du bécher.

On utilise une anode cylindrique en plomb que l'on fixe à un fil en même métal servant à amener le courant. Le vase poreux est fermé par un bon bouchon de liège, muni d'un tube en verre de fort diamètre. Ce tube est fixé à un support et permet le passage du fil en plomb de l'anode et le dégagement des gaz produits pendant l'électrolyse.

On place l'électrolyseur dans un bain-marie, de façon à pouvoir élever suffisamment la température du liquide cathodique.

Pour condenser les vapeurs d'alcool, on entoure le haut du bécher d'une enveloppe en feutre maintenue humide par un filet d'eau et on enroule autour du vase poreux un serpentin en plomb dans lequel on fait passer un courant d'eau froide.

Liquide anodique : solution d'acide sulfurique à 10 0/0 de SO^4H^2.

Liquide cathodique :

130 cc. d'alcool à 95°;

8 à 10 cc. d'eau;

8 à 10 cc. d'acide chlorhydrique à 22° B;

4 à 5 cc. d'une solution de chlorure stanneux préparée en dissolvant 20 gr. d'étain pur dans de l'acide chlorhydrique et complétant la solution obtenue à 100 cc.

On introduit 10 gr. de dinitrodiphénylsulfone dans le liquide cathodique dont on porte la température à 60° environ. On fait alors passer le courant et on agite de temps en temps à l'aide du thermomètre et de la cathode que l'on soulève et abaisse par saccades. La température s'élève; on la maintient à 68-70°.

Quand on aperçoit un dégagement trop abondant d'hydrogène à

la cathode, on ajoute une nouvelle quantité de dinitrodiphénylsulfone.

Vers la fin de l'opération, malgré l'agitation du liquide cathodique, l'utilisation du courant devient très mauvaise et il est bon d'arrêter l'électrolyse avant la transformation complète de la dinitrodiphénylsulfone.

On enlève alors le vase poreux et on ajoute au liquide cathodique 50 cc. d'eau, de façon à insolubiliser à peu près complètement la dinitrodiphénylsulfone. On filtre à la trompe et on lave avec un peu d'eau le dérivé nitré retenu par le filtre. Le liquide filtré est distillé au bain-marie pour en retirer la majeure partie de l'alcool. On dilue la solution restante de chlorhydrate de 3.3'-diaminodiphénylsulfone avec 600 à 700 cc. d'eau et on précipite la base en ajoutant peu à peu une solution de soude ou d'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline. On fait bouillir le liquide obtenu en présence d'un peu de noir animal et on filtre sur un filtre à plis. On porte à l'ébullition le liquide filtré qui, ensuite, par refroidissement lent, laisse déposer la 3.3'-diaminodiphénylsulfone en lamelles d'aspect dentelé formées par la réunion de petits cristaux maclés. Les eaux-mères peuvent servir à extraire du résidu resté sur le filtre une nouvelle quantité de 3.3'-diaminodiphénylsulfone.

Voici le détail d'une électrolyse effectuée d'après les indications ci-dessus :

Heure	3.3'-dinitrodiphénylsulfone introduite dans le compartiment cathodique en gr.	Intensité (ampères)	Différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur (volts)	Densité cathodique amp. cm²)	Observations
2 00	10	6	5,0	0,044	Pas de dégagement d'H.
2 30		6	4,5	0,044	
3 00		5	4,0	0,036	
3 30		5	4,0	0,036	Dégagement d'H assez net.
4 00	5	6	4,5	0,044	
4 30		5	4,1	0,036	
5 00	5	6	5,4	0,044	La solut. prend une teinte jaune pâle.
5 30		5	4,5	0,036	
6 00		4	3,5	0,029	
6 15		4	3,5	0,029	Abondant dégagement d'H.

Total des ampères heure : 23 A. H.

Quantité de diaminodiphénylsulfone formée : 11gr,8 (déterminée

par titrage d'une prise d'essai au moyen de nitrite de sodium).

On récupère 4gr,5 de dinitrodiphénylsulfone. La quantité de ce composé entré en réaction est donc égale à 15gr,5.

Le rendement en produit est donc égal à 94,5 0/0 et le rendement en courant à 66,5 0/0.

Remarque. — Si on veut obtenir le chlorhydrate de 3.3'-diaminodiphénylsulfone, il suffit de refroidir vers 0° le contenu du bécher, après l'avoir débarrassé de l'excès de dinitrodiphénylsulfone. Le sel qui cristallise alors est absolument blanc, mais prend très rapidement une teinte rosée quand on l'essore à la trompe.

La réduction électrolytique de la 3.3'dinitrodiphénylsulfone effectuée dans les conditions précédemment indiquées, constitue une méthode avantageuse de préparation de la 3.3'-diaminodiphénylsulfone. Elle permet en effet une séparation facile de cette diamine et conduit à des rendements très satisfaisants. Elle exige, il est vrai, l'emploi d'alcool éthylique, mais ce dernier peut être récupéré en grande partie.

(Institut de Chimie de Toulouse.
Laboratoire d'Electrochimie.)

N° 155. — Sur les acylhydrazinoanthraquinones; par MM. M. BATTEGAY et Alb. M. AMUAT.

(18.7.1924.)

Dans ses « contributions à la connaissance des auxochromes et des couleurs à mordants », Noelting (1) démontra et compara la valeur auxochromique du groupe hydrazino ($-NH-NH^2$) qu'il constata supérieure à celle du groupe amino (NH^2).

Cette constatation jugée déjà sur la phénylhydrazine faiblement colorée jaune et l'aniline incolore, est rendue très évidente par de nombreux exemples, entre autres, par les hydrazino- et amino-anthraquinones.

Les premières sont sensiblement plus colorées que les amines correspondantes. Il suffit de les comparer à l'état précipité de leur solution sulfurique par de l'eau ammoniacale. Nous obtenons l'α-hydrazinoanthraquinone rouge violet foncé et la β-hydrazino orangée tandis que l'α-aminoanthraquinone est rouge orangé et la β-amino jaune orangé (1).

Considérant d'une part cette supériorité auxochromique du radical hydrazinique et d'autre part l'importance de certaines acylaminoanthraquinones, comme colorants à cuve pour coton, nous avons entrepris l'étude des composés hydraziniques correspondants. Il importait d'examiner leur coloration et de constater notamment si le groupe benzoylhydrazino ($-NH-NH.CO.C^6H^5$) confère à la molécule anthrahydroquinonique, comme le groupe benzoylamino ($-NH-CO.C^6H^5$), de l'affinité tinctoriale pour les fibres cellulosiques.

Nous avons étendu cette étude aux radicaux acylhydrazino avec les groupes formyle, acétyle, phtaloyle et tétrachlorophtaloyle. Nous

(1) *Bull. de la Soc. Industr. de Mulhouse*, 1910, t. 76, p. 284.

mentionnerons en passant les produits de réduction des anthraquinonyldiazosulfonates qui représentent également des acylhydrazinoanthraquinones. Le radical acide y est constitué par le groupe sulfonique :

$$C^{14}H^{7}O^{2}\text{-}\underset{H}{N}\text{—}\underset{H}{N}\text{-}SO^{3}Na \quad \text{et} \quad C^{14}H^{7}O^{2}\text{-}\underset{SO^{3}Na}{N}\text{—}\underset{H}{N}\text{-}SO^{3}Na$$

Ces hydrazinosulfonates se distinguent cependant des autres acylhydrazinoanthraquinones envisagées, par la particularité, d'être solubles dans l'eau et de pouvoir servir pour cette raison comme colorants directs acides pour laine. Ils ont été d'ailleurs brevetés à cet effet par les Etablissements v. Fr. Bayer et C[ie], à Elberfeld (1). Ces hydrazinosulfonates n'ont aucune affinité pour le coton ni directement, ni en cuve.

Leur coloration correspond aux autres dérivés acylés que nous étudierons plus loin. L'introduction du radical $SO^{3}H$ dégrade légèrement la couleur des hydrazines initiales. Le disulfonate de l'α-hydrazinoanthraquinone est rouge-orangé, son isomère β est jaune orangé.

Pour la préparation des acylhydrazinoanthraquinones qui font l'objet de la présente étude, nous employons la méthode courante de faire réagir sur l'hydrazine, le chlorure ou l'anhydride d'acide, dans un milieu indifférent. Dans le cas des dérivés formyles, il suffit d'employer l'acide formique 90 0/0 tel quel sans autre addition.

La β-hydrazinoanthraquinone s'acyle normalement, tandis que l'isomère α a la tendance de donner, par la perte d'une molécule d'eau, un composé cyclisé, la pyrazolanthrone :

OH² N-NH ... C ... C ... O → N—NH ... C ... C ... O

Cette cyclisation est favorisée par des températures élevées surtout en présence d'acide fort. On peut toutefois en opérant à 50°, même en présence d'un excès de chlorure de benzoyle, obtenir l'α-benzoyl-hydrazinoanthraquinone normale, alors qu'à environ 198° l'on provoque la cyclisation qui crée la benzoylpyrazolanthrone :

N—N-COC⁶H⁵ ... C ... C ... O

Elle est évitée par la présence d'un agent basique.

La constitution des acylhydrazinoanthraquinones obtenues est

(1) *Brevet allemand* 163447, *Friedl.* t. 8, p. 301.

symétrique ($C^{14}H^7O^2$-NH-NH-CO-R). Elle a été confirmée d'abord par la passivité vis-à-vis des aldéhydes et des cétones, puis par le fait que les α-hydrazinoanthraquinones une fois acylées, perdent la propriété de former par cyclisation, le dérivé pyrazolique et enfin par le dosage quantitatif de l'éthane dégagé daus l'action du bromure d'éthyl-magnésium en solution éthérée sur la suspension éthérée de la benzoyl-α-hydrazinoanthraquinone (1).

Le volume d'éthane dégagé est de 2 molécules pour 1 molécule de l'hydrazine acylée. Celle-ci, par conséquent, ne peut avoir que la constitution symétrique indiquée.

Les acylhydrazinoanthraquinones sont des corps magnifiquement cristallisés. Leur coloration, que nous traiterons plus loin, varie du jaune à l'orangé. Elles sont toutes insolubles dans l'eau, dans l'alcool, le benzène, le toluène et autres dissolvants habituels. Elles se dissolvent, par contre, facilement à chaud dans la pyridiue et le nitrobenzène. On constate que les acyl-α-hydrazinoanthraquinones y sont en général plus solubles que les dérivés β. Pour certaines acylhydrazines l'anisol et l'acide acétique glacial, les deux à chaud, constituent également de bons dissolvants.

L'acide sulfurique concentré froid les dissout avec une coloration rouge intense. En diluant cette solution, le composé initial est précipité à l'état de flocons amorphes. C'est sous cette forme que les différents dérivés ont été comparés dans leur coloration.

En chauffant la solution des acyl-α-hydrazinoanthraquinones dans l'acide sulfurique concentré, la couleur rouge vire au jaune orangé. Cette nouvelle coloration correspond à celle qui se manifeste quand on dissout la pyrazol-anthrone dans cet acide. En diluant cette dissolution avec de l'eau on précipite en effet le dérivé pyrazolique en flocons jaune verdâtre. L'acide sulfurique provoque donc à chaud une désacylation et cyclisation.

Les acylhydrazinoantluaquinones donnent avec la soude ou la potasse des sels fortement colorés. Ces sels sont solubles dans l'alcool dilué. Ils ne peuvent cependant être isolés à l'état pur. En essayant de les séparer, ils sont rapidement décomposés. L'acide carbonique de l'air reforme le produit initial. Leur coloration, très vive, varie du violet au vert.

	Coloration avec KOH alcoolique	
	Dérivé α	Dérivé β
Formyl-hydrazinoanthraquinone...	bleu	violet
Benzoyl-hydrazinoanthraquinone ..	vert	vert bleuté
Acétyl-hydrazinoanthraquinone...	bleu-verdâtre	bleu
Phtaloyl-hydraziuoanthraquinone..	vert	vert
Tétrachlorophtaloyl-hydrazinoanthraquinone..................	bleu-verdâtre	bleu violacé

(1) Voir *Thèse* M. Auuat, Strasbourg 1923, p. 47.

Les sels potassiques des dérivés α sont en général plus fortement colorés que ceux des β.

Les acylhydrazinoanthraquinones étant complètement insolubles, nous ne pouvons les appliquer en *teinture* qu'en les mettant préalablement en dissolution par une réduction alcaline suivant le mode opératoire pour les colorants à cuve.

Les acylhydrazinoanthraquinones sont facilement réduites à froid par l'hydrosulfite et la soude caustique. Les cuves ainsi obtenues sont rouge orangé et peuvent être chauffées jusqu'à 40° C sans décomposition. L'oxydation par un courant d'air régénère la substance originale.

Pour teindre le coton, nous opérons dans les conditions employées pour l'α-benzoylaminoanthraquinone (jaune Algol W G) soit : pour 10 gr. de coton, 0gr,5 de colorant, 8 cc. d'eau, 0cc,6 de soude caustique à 30° Bé, 1-1gr,5 d'hydrosulfite conc., 100 cc. d'eau et 8 gr. de sel marin.

On teint 3/4 d'heure à 1 heure à 30°, puis on essore le coton et on le laisse séjourner à l'air pendant quelque temps. On lave.

En teignant ainsi, les nuances obtenues avec les acylhydrazinoanthraquinones sont très faibles. Un savonnage quelque peu énergique, c'est-à-dire pendant 3 minutes dans une solution de savon à 1 0 0 à ébullition, enlève la presque totalité du colorant qui était sur la fibre.

Un témoin de teinture avec le jaune Algol WG et soumis au même traitement fait voir la grande supériorité de ce produit qui donne un jaune solide sur coton.

La teinture sur laine, exécutée d'après les indications données dans le brevet allemand n° 226940 (1) pour les acylaminoanthraquinones prévoit la cuve suivante pour 5 gr. de laine : 0gr,25 de colorant, 0cm3,3 de soude caustique à 30° Bé, 1-1gr,5 d'hydrosulfite conc. on dissout à 30° et on verse le tout dans 200 cm³ d'eau auxquels on a ajouté préalablement : 0cm3,2 de soude caustique à 30° Bé, 0gr,4 d'hydrosulfite conc. et 4 gr. de sulfate de soude calciné.

On teint 3/4 d'heure à 1 heure à froid, on essore la laine et on la suspend à lair pendant quelque temps. On la lave, acidifie, lave finalement et sèche.

Les acyl-β-hydrazinoanthraquinones teignent la laine dans ces conditions en jaune et leurs isomères α en jaune orangé. L'acétylhydrazino donne une teinte sensiblement plus intense que les autres dérivés acylés. La nuance est orangé-rougeâtre.

En résumé, les acylhydrazinoanthraquinones ne possèdent pas d'affinité pour le coton et elles teignent la laine en nuances jaunes à orangées plus intenses que celles obtenues avec les acylamino correspondantes.

Coloration. Valeur auxochromique du groupe acylhydrazino -NH-NH-CO-R. — Les différentes acylhydrazinoanthraquinones sont puissamment colorées. L'α-benzoylhydrazinoanthraquinone, p. ex. est jaune orangé, son isomère β est jaune franc. Il en est de

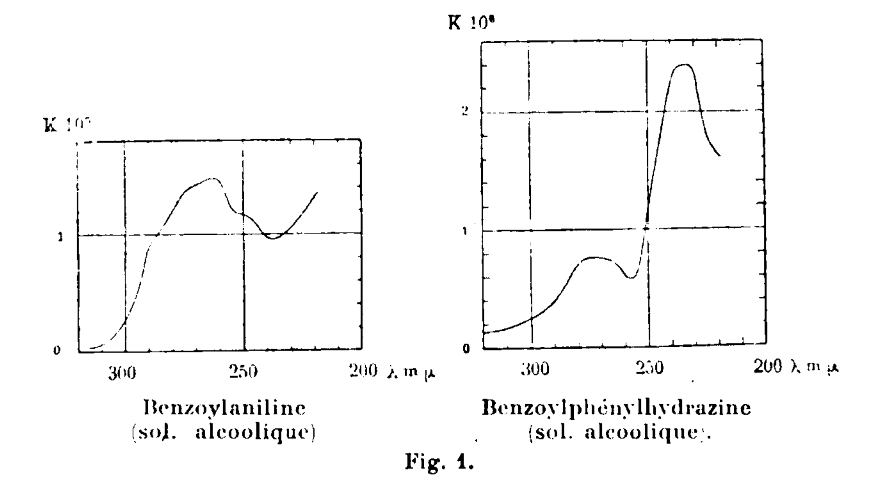
(1) *Friedl.*, t. 10, p. 649.

même pour les dérivés acétylés et formylés. L'acylation, par les acides phtaliques et chlorophtaliques, donne des composés d'une tonalité un peu moins intense et moins orangée.

Le fait que l'introduction du groupe acylhydrazino en position β crée déjà une coloration puissante, démontre que l'influence auxochromique du radical acylhydrazino est plus prononcée que celle du groupe acylamino puisque la β-benzoylaminoanthraquinone n'est que très faiblement colorée. La différence dans la valeur auxochromique de ces deux radicaux apparaît d'ailleurs déjà lorsqu'on compare p. ex. les trois acétylmononitrophénylhydrazines, dont l'ortho est jaune, les méta et para jaune d'or, avec les trois acétylnitranilines correspondantes quasi incolores.

L'examen spectrophotométrique ultra-violet (1) des benzoylaniline et benzoylphénylhydrazine incolores confirme nettement cette constatation.

Les courbes suivantes (*fig.* 1) représentent la région du spectre d'absorption explorée, située entre λ 220 *m* μ et la partie visible.



Benzoylaniline (sol. alcoolique)

Benzoylphénylhydrazine (sol. alcoolique).

Fig. 1.

La benzoylaniline y présente *une seule bande* d'absorption logée entre λ 300 et λ 235 avec un sommet à λ 263. On constate en outre le commencement d'une seconde bande dont le sommet serait probablement au delà de λ 220.

La benzoylphénylhydrazine provoque, par contre, dans la même région le développement de *deux bandes* d'absorption ayant pour sommet λ 275 et λ 232 et pour minimum commun λ 257.

En essayant de faire également une étude spectrophotométrique

(1) Cet examen ainsi que celui des autres dérivés a été exécuté dans le laboratoire et sous la direction de M. Vlès, professeur de physique biologique à la faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg. Nous tenons à lui réitérer nos remerciements les plus chaleureux pour tout l'intérêt et l'aide qu'il nous a témoignés.

comparée des acylamino- et des acylhydrazinoanthraquinones, l'on se heurte à la difficulté du manque de solubilité de ces substances dans les dissolvants habituels. Nous avons été obligés de recourir à l'emploi de l'acide sulfurique concentré (92-96 0/0) qui donne cependant des dissolutions où le pouvoir absorbant des substances originales est visiblement modifié.

Les différentes acylhydrazinoanthraquinones se dissolvent dans l'acide sulfurique de 92-96 0/0 avec une coloration rouge sang. Cette coloration est toutefois plus violacée ou plus bleue, donc plus foncée, dans le cas des isomères où le groupe acylhydrazino occupe la position β.

Le fait que les composés β en solution sulfurique apparaissent plus foncés, constitue un phénomène inattendu (1) qui devient plus évident encore en substituant à l'acide sulfurique de 92-96 0/0 un acide fumant à 20 0/0 de SO^3. La coloration rouge de la solution des α-acylhydrazinoanthraquinones vire alors au bleu et celle des isomères β au vert.

Nous rappelons que l'anthraquinone elle-même se dissout avec une coloration jaune dans l'acide sulfurique de 92-96 0/0 et qu'elle vire au rouge avec de l'acide sulfurique fumant (20 0/0).

Dans le tableau suivant, nous réunissons les colorations des solutions sulfuriques de quelques dérivés anthraquinoniques :

	Acide sulfurique 92-96 0/0	Acide sulfurique + 20 0/0 SO^3
Anthraquinonone	jaune	rouge
α-Aminoanthraquinone	jaune	rouge
β-Aminoanthraquinone	jaune	orangé
α-Benzoylaminoanthraquinone	orangé	rouge
β-Benzoylaminoanthraquinone	jaune orangé	rouge
α-Hydrazinoanthraquinone	rouge	rouge-violet
β-Hydrazinoanthraquinone	rouge-sang	vert
α-Benzoylhydrazinoanthraquinone	rouge-sang	bleu
β-Benzoylhydrazinoanthraquinone	rouge violacé	vert

et nous y constatons, entre autres, que les deux aminoanthraquinones donnent une coloration jaune, similaire à celle de l'anthraquinone. Cette coloration est plausible en l'attribuant au phénomène d'halochromie dû à l'action de l'acide sulfurique sur la fonction cétonique (2). Les groupes amino étant neutralisés par l'acide sulfurique, ils perdent leur caractère « auxochrome » et n'influent plus sur la coloration.

Dans le cas des hydrazinoanthraquinones l'acide sulfurique

(1) Généralement les dérivés α sont plus fortement colorés que les isomères β.

(2) P. Pfeiffer, *Ann. Chem.*, 1913, t. 398, p. 1150.

92-96 0/0 donne des solutions rouge intense. Le phénomène d'halochromie y est par conséquent exalté et le groupe hydrazinique tout en étant salifié ne perd apparemment pas toute son influence auxochromique (1). Nous constatons un fait similaire dans les sels des nitrophénylhydrazines qui sont nettement jaunes alors que les sels des nitranilines sont incolores.

Les solutions sulfuriques des deux hydrazinoanthraquinones permettent en outre de remarquer que l'isomère β se dissout avec une nuance plus violacée que l'isomère α.

Il est vrai que les dérivés benzoylés présentent cette différence, entre les deux isomères, d'une manière bien plus prononcée. Elle est, comme dit, particulièrement remarquable en employant de l'oléum (20-30 0/0 SO^3).

L'examen spectrophotométrique des solutions sulfuriques en question, précise les constatations énoncées. Cet examen étendu aux benzoylamino- et benzoylhydrazinoanthraquinones, a donné lieu aux représentations graphiques suivantes (*fig.* 2).

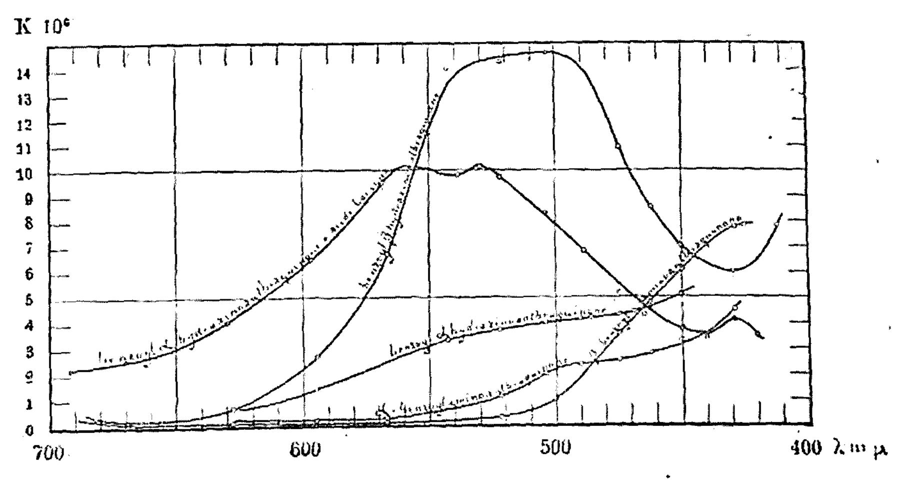


Fig. 2. — Courbes spectrophotométriques, absorption dans le spectre visible : monobenzoylaminoanthraquinones et monobenzoylhydrazinoanthraquinones en solution dans l'acide sulfurique concentré.

Nous remarquons que l'α-benzoylamino et l'α-benzoylhydrazinoanthraquinone donnent, malgré la différence de leur coloration et

(1) On peut admettre — (en parfaite conformité avec la neutralité des sels de la phénylhydrazine qui se comporte comme une base monoacide (E. Fischer) — que dans la salification par l'acide sulfurique, le groupe aryl-hydrazino n'y participe que par l'un de ses deux atomes d'azote. Si cet atome azote devient pentavalent, le second azote demeure trivalent et continue à communiquer au radical azoté une valeur auxochromique. Celle-ci se manifeste alors aussi dans le phénomène d'halochromie. L'acylation crée des circonstances tout à fait similaires puisque le radical acide n'affecte que l'un des deux atomes d'azote du groupe hydrazino. L'influence auxochromique y sera par conséquent moins diminuée que dans le radical acylamino.

de leur intensité d'absorption, — la première est orangée, la seconde est rouge, — deux courbes spectrophotométriques d'aspects extrêmement semblables. Elles possèdent toutes deux un léger contrefort de bande situé pour l'α-benzoylamino- entre λ 490 et 510, pour l'α-benzoylhydrazino- entre λ 500 et 540.

La courbe de la β-benzoylaminoanthraquinone montre que la dissolution sulfurique de ce composé est d'un jaune plus franc que celle de son isomère α.

L'absorption de la β-benzoylhydrazinoanthraquinone tranche, par contre, nettement sur celle de son isomère et se manifeste par une très forte bande ayant son sommet vers λ 504.

Il est intéressant de voir le changement considérable provoqué par une addition d'acide borique à la solution sulfurique de l'isomère α. La coloration qui vire au violet produit une forte bande d'absorption avec deux sommets situés à λ 530 et λ 560. L'isomère β n'est pas influencé par cette addition d'acide borique. Nous y reviendrons plus tard et à une autre occasion.

L'exploration de la région spectrale ultra-violette située entre λ 220 et le spectre visible, présente également pour les deux benzoylhydrazinoanthraquinones une différence notable (*fig.* 3 et 4).

Le dérivé α ne montre qu'*une* bande dans la région située entre λ 290 et 220, son sommet étant vers λ 264; l'isomère β en possède par contre *deux*, dont les sommets sont situés vers λ 303 et 254 et le minimum commun à λ 278. Les deux composés possèdent vers le visible une bande plus petite, celle de l'α a son sommet autour de λ 300, celle du dérivé β vers λ 400.

Comparée à l'isomère α, cette dernière a un système d'absorption plus avancé vers le spectre visible qui est en parfaite harmonie avec la coloration plus intense de sa solution sulfurique.

Comment expliquer cette coloration plus intense?

En adoptant l'hypothèse de M. Pfeiffer sur les causes du phénomène d'halochromie (1), nous supposons que l'acide sulfurique déclanche ou accentue l'état de non-saturation du carbone cétonique. Celui-ci prendrait l'allure d'un carbone trivalent comparable à celui du triphénylméthyle et justifierait l'apparition ou l'approfondissement de la couleur.

Nous venons de constater dans les dérivés anthraquinoniques que le phénomène d'halochromie est exalté par la présence du radical hydrazinique tel quel ou acylé, et que cette exaltation est plus accentuée, dans les dérivés β que dans les isomères α.

Nous savons, d'autre part, que dans la molécule de l'anthraquinone, le groupe cétonique peut exercer une influence très marquée sur l'activité de certains substituants lorsqu'ils occupent la position α (2).

Cette influence permet de conclure inversement à une action de ces substituants sur l'état de non-saturation de la fonction cétonique.

L'on peut concevoir, nous semble-t-il, que le radical hydrazino

(1) *Loc. cit.*

(2) PERKIN, *Journ. chem. Soc.*, 1899, t. 75, p. 434. — PFEIFFER, *Ann. Chem.*, 1913, t. 398, p. 150. — SCHOLL et ZINCKE, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 1419.

tel quel ou acylé, manifeste une action similaire, dans le phénomène d'halochromie, surtout que l'acide sulfurique ne lui enlève pas complètement son caractère auxochrome.

K 10^6

Benzoyl-
α-hydrazino
anthraquinone
dans l'acide sulfurique
92-96%.

0 10 20 30

700 600 500 400 300 200 λ m μ

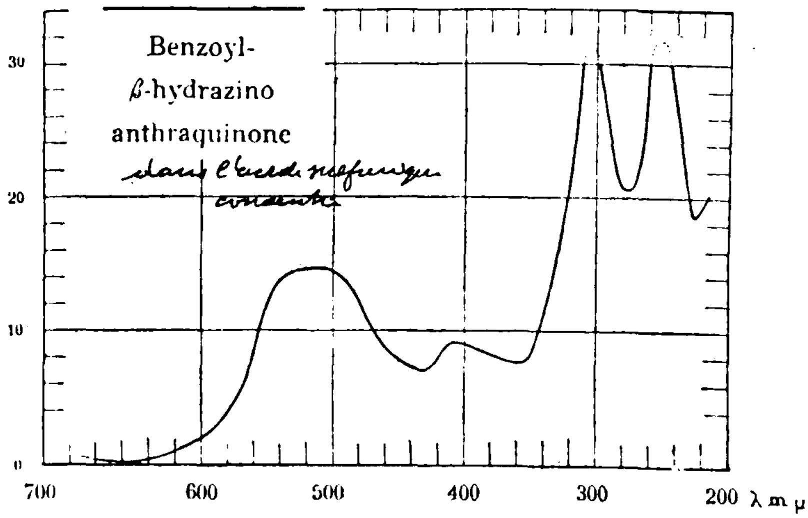


Fig. 3 et 4. — Courbes spectrophotométriques, absorption dans les spectres visibles et ultraviolet : monobenzoylhydrazinoanthraquinones en solution dans l'acide sulfurique concentré.

Logé en position α, le groupe hydrazino ou acylhydrazino serait, par conséquent, susceptible tout en exerçant son influence auxochromique, d'atténuer quelque peu l'allure non-saturée du carbone cétonique et il en résulterait une dissolution sulfurique moins fortement colorée que lorsque le même groupe se trouve en position β.

La cause enfin de l'exaltation des colorations produites par l'emploi d'oléum pourrait être due, soit à la substitution d'une molécule SO^3 à la molécule H^2SO^4 dans le composé d'addition provenant d'un seul groupe CO, soit à un phénomène d'halochromie double, jouant sur les deux groupes cétoniques. Le fait que l'oléum crée la même exaltation avec l'anthrone, militerait en faveur de la première supposition.

Cette conclusion demanderait cependant une étude supplémentaire de la dissolution rouge de l'anthrone qui ne renferme pas nécessairement un simple produit d'addition de l'anthrone inaltérée.

Les benzoylhydrazinoanthraquinones. — Elles s'obtiennent aussi bien par benzoylation au moyen de chlorure de benzoyle qu'au moyen d'anhydride benzoïque. En opérant à haute température la présence d'un agent basique est indispensable dans la préparation de l'*isomère* α :

On traite en chauffant au reflux : 5 gr. d'α-hydrazinoanthraquinone, 15 gr. de chlorure de benzoyle et 5 gr. d'acétate de soude anhydre dans 30 cm^3 de nitrobenzène sec pendant 1/2 heure. Après refroidissement on obtient une pâte jaune brune que l'on filtre et lave à l'alcool. On traite par l'eau pour dissoudre les sels inorganiques. Le produit est purifié par recristallisation dans l'anisol ou dans l'acide acétique glacial. Il est fusible à 269-270°.

La benzoyl-α hydrazinoanthraquinone se présente sous forme de cristaux jaunes insolubles à froid dans les dissolvants habituels. Elle se dissout à chaud dans l'anisol, l'acide acétique glacial et la pyridine. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge grenat; elle est bleue dans l'oléum. En ajoutant de l'acide borique à la solution sulfurique la coloration rouge vire au violet. En versant ces différentes solutions dans l'eau, on précipite des flocons jaune orangé du produit original. L'action de l'acide sulfurique concentré à chaud est la même que pour les autres dérivés acylés de l'α-hydrazinoanthraquinone : il y a formation de pyrazol-anthrone. L'alcoolate de potasse donne un sel de coloration verte.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2587$; N, $19^{cc},4$; T = 22°,5; P = 730 mm.; soit N 0/0, 8.32. — Calculé pour $C^{21}H^{14}O^3N^2$: 8,17.

En traitant l'α-hydrazinoanthraquinone avec un excès de chlorure de benzoyle à haute température sans acétate de soude on obtient la *benzoyl-pyrazol-anthrone*.

N——N-COC^6H^5

C

C

O

Les quantités employées sont les mêmes que celles données ci-dessus, soit : 5 gr. d'α-hydrazinoanthraquinone, 15 gr. de chlorure de benzoyle et 30 cm³ de nitrobenzène. On chauffe au réfrigérant à reflux pendant 1/2 heure. On laisse ensuite refroidir et on abandonne pendant 6 heures. Il se sépare des paillettes grises qui, purifiées par cristallisation du nitrobenzène et décoloration au noir animal, forment des cristaux jaune-crème fusibles à 235°.

Afin de prouver que le composé obtenu était bien la pyrazol-anthrone benzoylée, nous avons fait réagir le chlorure de benzoyle sur la pyrazol-anthrone même. Nous avons à cet effet chauffé au reflux : 2 gr. de pyrazol-anthrone dissous dans 25 cm³ de nitrobenzène sec avec 6 gr. de chlorure de benzoyle pendant 1/2 heure. Le produit de réaction se sépare en refroidissant. Il est identique à celui obtenu par benzoylation directe de l'α-hydrazine à haute température.

Analyse. — Subst., 0gr,2972 ; N, 23cc,1 ; T = 18° ; P = 731 mm. ; soit N 0/0, 8.77. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^{2}N^{2}$: 8,64.
Analyse. — Subst., 0gr,2020 ; CO^{2}, 0gr,5739 et $H^{2}O$, 0gr,0772 ; soit C 0/0, 77.48 ; H 0/0, 4.27. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^{2}N^{2}$: C 0/0, 77,77 ; H 0/0, 3,70.

La benzoyl-pyrazol-anthrone constitue des cristaux jaune pâle fusibles à 235°. Elle est légèrement soluble dans l'alcool et l'acide acétique, facilement, à chaud, dans la pyridine et dans le nitrobenzène. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré est jaune orangé ; elle est orangée dans l'oléum. L'eau en précipite des flocons presque blancs. Traité avec la potasse alcoolique, ce composé perd son radical benzoyle. On obtient le sel potassique de la pyrazol-anthrone qui possède une couleur rouge avec une fluorescence verdâtre.

La β-benzoylhydrazinoanthraquinone est préparée d'une mauière semblable à celle employée pour l'isomère α. La β-hydrazine étant moins active que son isomère α, nous avons ajouté au mélange avec l'anhydride benzoïque un peu de chlorure de zinc. La recristallisation dans le nitrobenzène fournit des cristaux jaunes fusibles à 292°. Ils sont insolubles dans les solvants habituels et se dissolvent difficilement à chaud dans l'anisol et dans l'acide acétique cristallisé. La pyridine et le nitrobenzène les dissolvent facilement. La dissolution dans l'acide sulfurique est d'un rouge plus vif et plus violacé que celle de l'isomère α. L'oléum donne une coloration verte. En versant ces solutions sulfuriques dans l'eau, on obtient un précipité de llocons jaunes du produit initial.

Analyse. — Subst., 0gr,1940 ; N, 14cc,3 ; T = 20°,5 ; P = 734 mm. ; soit N 0/0, 8.22. — Calculé pour $C^{21}H^{14}O^{3}N^{2}$: 8,17.

Les formylhydrazinoanthraquinones. — Elles sont obtenues en faisant réagir l'acide formique 90 0/0 sur les hydrazines correspondantes.

2 gr. d'hydrazinoanthraquinone et 15 gr. d'acide formique 90 0/0 sont chauffés pendant un quart d'heure à reflux. On laisse refroidir et on verse la solution obtenue dans l'eau. Le produit de réaction

se sépare sous forme de flocons jaunes que l'on purifie par cristallisation du nitrobenzène.

L'*isomère* α constitue des cristaux jaune brunâtre fusibles à 282° insolubles dans les dissolvants habituels et solubles à chaud dans le nitrobenzène et dans la pyridine. La solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge grenat. L'addition d'acide borique l'a fait virer au rouge violacé. L'oléum produit une coloration bleue. En diluant par l'eau, on précipite des flocons jaune orangé, que nous considérons comme la véritable couleur du produit. La potasse alcoolique le dissout avec une vive coloration bleue.

Analyse. — Subst., 0gr,1895; N, 17cc,8; T = 19°, P = 741 mm.; soit N 0/0, 10.71. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^{3}N^{2}$: 10,52.

L'*isomère* β forme des cristaux jaunes, fusibles vers 304°. insolubles dans les solvants habituels, solubles dans le nitrobenzène et dans la pyridine. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge violacé; en diluant, on obtient des flocons jaunes. L'isomère β donne un sel violet avec la potasse alcoolique.

Analyse. — Subst., 0gr,2495; N, 23cc,2; T = 19°; P = 735 mm.; soit N 0/0, 10.51. — Calculé pour $C^{15}H^{10}O^{3}N^{2}$: 10,52.

Les acétylhydrazinoanthraquinones. — Ils prennent naissance d'après le mode d'obtention précité, soit avec le chlorure d'acétyle, soit avec l'anhydride acétique.

Le *composé* α est fusible à 312°. Il est insoluble dans les dissolvants organiques habituels. La pyridine et le nitrobenzène le dissolvent facilement à chaud et il en cristallise sous forme de jolis cristaux orangés. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge grenat. L'oléum en bleu. L'eau en précipite le produit initial à l'état de flocons orangés. L'addition d'acide borique à la solution sulfurique fait virer la couleur au rouge violacé. L'action de l'acide sulfurique à chaud est la même que pour les autres dérivés acylés et l'α-acétylhydrazinoanthraquinone donne une coloration bleue verdâtre avec la potasse alcoolique.

Analyse. — Subst., 0gr,3398; N, 30cc,8; T = 21°,5; P = 740; soit N 0/0, 10.22. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^{3}N^{2}$: 10,00.

L'*isomère* β recristallisé du nitrobenzène, se présente sous forme de petites aiguilles jaunes. Son point de fusion est 284°. Il se dissout dans les mêmes dissolvants que son isomère α. Il donne avec l'acide sulfurique concentré une solution colorée en rouge violacé, et une coloration verte avec l'oléum. En versant ces deux dissolutions dans l'eau, on précipite des flocons jaunes du composé original. Le sel potassique obtenu en solution alcoolique est bleu.

Analyse. — Subst., 0gr,2336; N, 20cc,7; T = 18°,5; P = 735 mm.; soit N 0/0, 10.03. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^{3}N^{2}$: 10,00.

Les phtaloylhydrazinoanthraquinones. — En faisant réagir l'anhydride phtalique sur les monohydrazinoanthraquinones d'une manière analogue à l'anhydride benzoïque, nous avons obtenu les dérivés phtaliques correspondants.

Lors de la condensation l'on constate un dégagement d'eau. Les

dosages d'azote des produits de réaction répondent en outre à $C^{22}H^{12}O^{4}N^{2}$ ce qui permet d'envisager les deux formules suivantes :

```
                    O                              H
                    ‖                              |
          H         C—                  C¹⁴H⁷O²-N-N=C—
          |        /                               //
C¹⁴H⁷O²-N-N=C              et                     O
           \                                       \
            C—                                      C—
            ‖                                       ‖
            O                                       O
```

Le *composé* α cristallise du nitrobenzène ou de l'acide acétique glacial sous forme de cristaux jaune orangé fusibles à 300°. L'acide acétique cristallisé, le nitrobenzène et la pyridine le dissolvent facilement à chaud. La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge violacé. Par addition d'acide borique, elle vire au rouge violet. L'oléum donne une coloration bleue. L'eau précipite de la solution sulfurique des flocons jaunes du produit initial. La potasse alcoolique le dissout avec une couleur verte.

Analyse. — Subst., 0gr,2032; N, 14cc,1; T = 18°,5; P = 743 mm.; soit N 0/0, 7,94. — Calculé pour $C^{22}H^{12}O^{4}N^{2}$: 7,60.

L'*isomère* β : Il constitue des cristaux jaune pâle fusibles à 320°. L'acide sulfurique concentré le dissout en rouge violacé, l'oléum en vert. En versant ces dissolutions dans l'eau, on précipite des flocons jaune verdâtre, qui se dissolvent en vert dans la potasse alcoolique.

Analyse. — 0gr,1920; N, 13cc,4; T = 23°; P = 735 mm.; soit N 0/0, 7,78. — Calculé pour $C^{22}H^{12}O^{4}N^{2}$: 7,60.

Les tétrachlorophtaloylhydrazinoanthraquinones se comportent comme les dérivés non chlorés.

L'*isomère* α cristallisé du nitrobenzène, se présente sous forme de petits cristaux jaune orangé fusibles à 310°. Il donne dans l'acide sulfurique concentré, une coloration rouge sale, qui vire au rouge violet vif en ajoutant de l'acide borique. L'oléum le dissout en bleu. Ces dissolutions, versées dans l'eau, régénèrent le produit initial sous forme de flocons jaunes. La potasse alcoolique forme un sel bleu verdâtre.

Analyse. — Subst., 0gr,3112; N, 16 cc.; T = 22°; P = 732 mm.; soit N 0/0, 5,73. — Calculé pour $C^{22}H^{8}O^{4}N^{2}Cl^{4}$: 5,53. — Subst., 0gr,3112; AgCl, 0gr,3518; soit Cl 0/0, 27,97. — Calculé pour $C^{22}H^{8}O^{4}N^{2}Cl^{4}$: 28,04.

Le *composé* β forme des cristaux jaune verdâtre fusibles à 320°, insolubles dans les solvants habituels et solubles à chaud dans la pyridine et dans le nitrobenzène. La dissolution dans l'acide sulfurique est rouge violacé : elle est verte dans l'oléum. Les flocons obtenus en versant ces dissolutions dans l'eau sont jaune verdâtre. La potasse alcoolique donne une coloration bleu violet.

Analyse. — Subst., 0gr,2821; N, 14cc,7; T = 22°,5; P = 731 mm.; soit N 0/0, 5,79. — Calculé pour $C^{22}H^{8}O^{4}N^{2}Cl^{4}$, 5,53. — Subst., 0gr,2036; AgCl, 0gr,2313; soit Cl 0/0, 28,10. — Calculé pour $C^{22}H^{8}O^{4}N^{2}Cl^{4}$: 28,04.

N° 156. — Sur l'origine du fenchol dans la réaction de Bouchardat et Lafont; par M. Marcel DELEPINE (1).

I. — Historique.

En fixant l'eau sur les térébenthènes $C^{10}H^{16}$, Bouchardat et ses élèves ont obtenu des alcools $C^{10}H^{18}O$; selon les circonstances, ces alcools sont, soit des terpinéols, soit des mélanges de bornéols et d'isobornéols accompagnés d'isomères. Ces isomères furent, par la suite, reconnus identiqûes aux alcools fenchyliques ou fenchols, c'est-à-dire aux alcools engendrés par l'hydrogénation des fenchones $C^{10}H^{16}O$. (On trouvera l'histoire de ces substances aux mots *fénones* et *fénols* dans le 2e supplément du Dictionnaire de Wurtz, du moins jusqu'à l'époque de publication de l'ouvrage).

Pour expliquer la genèse du présent travail, il convient de rappeler l'attention sur quelques mémoires de Bouchardat et de ses collaborateurs. La découverte de l'alcool fenchylique droit a été faite en 1889, par Bouchardat et Lafont, lors de l'étude de l'action de l'acide acétique à 100° pendant 64 heures sur l'essence de térébenthine française (2). Le nouvel alcool était caractérisé par son pouvoir rotatoire droit, par un poiut d'ébullition inférieur à celui des bornéols qui l'accompagnent et par la propriété de fournir un camphre gauche, liquide à la température ordinaire.

Par action de l'acide benzoïque sur la même essence à 150° pendant 50 heures, la production de l'alcool en question fut assez abondante pour qu'on pût l'extraire à l'état sensiblement pur (3). Dans le mémoire consacré à ce travail (en 1892), les auteurs constatèrent que le camphre liquide issu de l'oxydation de l'alcool ressemblait singulièrement à la fénolone ou fenchone que Wallach venait de caractériser dans l'essence de fenouil (c'en est l'antipode); ils prouvèrent définitivement, en 1898, l'identité de ce camphre avec la *l*-fenchone, ainsi que celle de leurs alcools avec les alcools *d*-fenchyliques (4); dans leur *Bulletin*, Schimmel et Cie ont confirmé en 1899 que l'acide benzoïque produit bien de l'alcool fenchylique avec l'essence de térébenthine française (5).

Bouchardat et Lafont ont appelé successivement les corps en question : camphénols droits, isobornéols, isocamphénols, fenchols, alcools fenchyliques, alcools fenoïliques, ce qui n'est pas pour faciliter la lecture de leurs mémoires.

Avec Tardy, Bouchardat étudia l'action parallèle de l'acide ben-

(1) Deux communications résumées ont été publiés sur le sujet à l'Académie des Sciences, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 2087, t. **179**, p. 175.

(2) G. Bouchardat et J. Lafont, *Ann. Chim. Phys.* (6), 1889, t. **16**, p. 236-251. — On pourra consulter aussi les notices que j'ai consacrées à G. Bouchardat, *Bull. Soc. ch.* (4), 1919, t. **25**, p. 521 et à J. Lafont *Bull. Sc. pharmacol.*, 1917, t. **24**, p. 316.

(3) G. Bouchardat et J. Lafont, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 551; *J. de Ph. et de Ch.* (5), 1892, t. **25**, p. 5.

(4) G. Bouchardat et J. Lafont, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 755.

(5) Schimmel et Cie, *Bulletin semestriel*, oct., nov. 1899, p. 61.

zoïque sur deux térébenthènes, l'un très dextrogyre, l'autre presque inactif, retirés d'essences d'*Eucalyptus globulus* de Provence; ils obtinrent des alcools fenchyliques respectivement lévogyre et inactif. L'alcool gauche oxydé fournit alors une fenchone droite, identique à la fenchone naturelle de l'essence de fenouil (1). [Dans leur *Bericht* de 1904, Schimmel et Cie rapportent qu'ils ne réussirent pas à obtenir d'alcool fenchylique avec la fraction 155° d'une telle essence dextrogyre en la chauffant avec de l'acide benzoïque (2).]

Enfin, par l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine française, Bouchardat et Lafont obtinrent également bornéol et fenchol, par l'intermédiaire d'éthers neutres, puis des sels des éthers sulfuriques acides (3).

Qu'est-ce que Bouchardat et Lafont appelaient térébenthènes? Ils appelaient ainsi les terpènes retirés des essences possédant un point d'ébullition voisin de 156°; ces terpènes sont droits, gauches ou inactifs.

Par essence de térébenthine française, ils entendaient le terpène de l'essence de pin maritime ou pin des Landes, ou essence de Bordeaux. Voici quelques citations relatives aux fractions employées par Bouchardat et Lafont : I. « L'essence employée avait été parfaitement rectifiée et passait entre 1° de température; sous un décimètre, elle déviait de — 33° 34' (*Ann. Chim. et Phys.* (6), 1886, t. **9**, p. 519). — II. L'essence de térébenthine employée par nous passait à la distillation de 155 à 158° et déviait de — 32° 52' sous 10 cent. en lumière de sodium (*Ibid*, 1889, t. **16**, p. 236). »

Or, depuis les belles recherches de M. Darmois (4), nous savons que l'essence de pin des Landes contient principalement deux carbures lévogyres, l'un, le l-α-pinène, en partie racémisé, qui bout à 155° et dévie de — 38° sous 1 dm. pour la raie D, l'autre, le β-pinène ou nopinène qui bout vers 163° et dévie de — 19°.

Il est donc certain que les carbures utilisés par Bouchardat et Lafont contenaient encore de fortes proportions de nopinène; on calculerait, en moyenne, 25 0/0, d'après les données de M Darmois, en supposant que les essences utilisées contenaient un α-pinène ayant $\rho_D = -38°$ (5).

La question se posait alors de savoir si le fenchol trouvé par Bouchardat et Lafont provenait de l'α ou du β-pinène pris isolément, ou des deux.

Successeur de Bouchardat à la Faculté de Pharmacie, ayant sous les yeux le fruit de ses travaux, je m'étais proposé dès 1913 d'atta-

(1) G. Bouchardat et E. Tardy, *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1417; *Bull. Soc. chim.* (3), 1895, t. **13**, p. 765.

(2) Schimmel et Cie, *Bericht*, 1904, 1er semestre, p. 47.

(3) G. Bouchardat et J. Lafont, *C. R.*, 1887, t. **105**, p. 1177; *Ibid*, 1897, t. **125**, p. 111.

(4) E. Darmois, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1911, t. **22**, p. 495. Des données quelque peu différentes ou plus complètes ont été publiées par M. G. Dupont, *Chimie et Industrie*, 1922, t. **8**, p. 549, 553; H. Pariselle *Ann. de Chim.* (9), 1923, t. **19**, p. 119.

(5) Dans nombre de cas, j'emploierai l'expression ρ_D pour désigner la rotation sous un décimètre, $[\alpha]_D$ désignant le pouvoir rotatoire.

quer ce problème. Un bien petit nombre de personnes avaient répété les expériences de Bouchardat. Outre celles de Schimmel relatées plus haut, l'une conforme, l'autre contraire à celles de Bouchardat, je n'ai guère trouvé qu'une note (en bas de page) de Kondakoff (1), rapportant que son collaborateur Schindelmeiser avait obtenu du fenchol à partir du pinène sous l'influence de l'acide trichloracétique, selon Reychler, sous celle aussi de l'ac. monochloracétique et de l'acide acétique en présence de chlorure de zinc, d'après un procédé indiqué par lui-même. A cette occasion, Kondakoff s'efforça d'ailleurs de montrer que ces transformations avaient lieu sans transpositions compliquées, mais il employait des formules qui ont été changées depuis.

Quant au carbure générateur du fenchol, il n'y avait, en 1913, que deux opinions émises à son égard : d'une part, celle de Bertram et Helle (2) que le *d-l*-fenchène soumis à l'action de l'acide benzoïque n'engendrait ni fenchol, ni isofenchol, ce que Semmler (3) a interprété, en disant que l'obtention de l'alcool fenchylique est attribuable à un autre terpène que le fenchène; d'autre part, une opinion positive de Barbier et Grignard (4) que le nopinène devait être le facteur essentiel de la production de fenchol dans l'hydratation de l'essence de térébenthine. Barbier et Grignard se servaient, comme agent hydratant, d'acide acétique en présence d'acide benzène-sulfonique.

Il m'avait semblé que le but pouvait être atteint par une double série d'expériences, en partant d'α et de β-pinène aussi purs que possible. L'essence de pin d'Alep dont M. Vèzes (5) venait de faire connaître la composition permettait de se procurer un α-pinène très dextrogyre (6); quant au β-pinène, il fallait nécessairement l'extraire de l'essence de Bordeaux. J'avais alors chargé de ce travail un élève, M. Bobay, que la guerre a éloigné du laboratoire (toutefois, il avait eu le temps de préparer de l'essence de Bordeaux, un α-pinène ayant $\rho_D = -37°,77$, qui fournissait du fenchol par l'acide benzoïque). Je me suis décidé à reprendre les expériences définitives, la question ayant sensiblement changé de face depuis 1913. En effet, M. Dupont (7), à qui nous devons de si intéressants progrès dans la connaissance des essences de térébenthine, pense qu'il faut rechercher l'origine de l'alcool fenchylique, non dans les pinènes, mais dans un des constituants de queue de l'essence de Bordeaux : puis, dernièrement, MM. Grignard et Strafford (8), en partant du nopinène de la maison de Laire, ne purent retrouver de fenchol parmi les

(1) J. Kondakoff, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1902, t. **65**, p. 232.

(2) J. Bertram et J. Helle, *Journ. f. prakt. Chem.* (2), 1900, t. **61**, p. 293.

(3) F. W. Semmler, *Die aetherische Oele*, 1906, t. **3**, p. 539.

(4) Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. chim.* (4), 1909, t. **5**, p. 519.

(5) M. Vèzes, *Bull. Soc. chim.* (4), 1909, t. **5**, p. 932.

(6) Je l'achetai à cette époque à M. Brémond, à Septèmes (Bouches-du-Rhône), sur les indications du professeur Louis Planchon, de la Fac. de Pharmacie de Montpellier. Planchou était un apôtre du boisement des garrigues du midi par le pin d'Alep, auquel il a consacré des études importantes dans une brochure spéciale.

(7) G. Dupont, *Chimie et Industrie*, 1922, t. **8**, p. 555.

(8) V. Grignard et Strafort, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 531.

produits de son hydratation par l'acide acétique en présence d'acide benzène-sulfonique; ils pensèrent comme M. Dupont que cet alcool est engendré par hydratation d'un autre terpène qui doit se trouver dans les portions bouillant plus haut que le nopinène.

Cette concordance des vues de M. Grignard et de M. Dupont ne m'a pas convaincu. Il m'a paru singulier que les quantités importantes de fenchol et de fenchone synthétiques laissées par Bouchardat provinssent uniquement d'une impureté de queue des essences et que cette impureté fût aussi bien présente dans deux essences d'*Eucalyptus* que dans l'essence de pin des Landes. On a vu plus haut que Bouchardat et Lafont travaillaient avec les premières fractions des essences de Bordeaux; de plus, le térébenthène d'*Eucalyptus* utilisé par Bouchardat et Tardy bouillait de 156 à 157°

Ajoutons que pendant que je mettais la dernière main à la publication de ce travail, M. Haller signalait la présence du fenchol parmi les éthers tétrachlorophtaliques obtenus en faisant réagir l'acide tétrachlorophtalique sur l'essence de pin maritime et sur celle de pin d'Alep (1).

Au point de vue purement logique, il m'a semblé que les hydratations relatées par M. Grignard et par M. Dupont, n'ayant pas été réalisées dans les conditions indiquées par Bouchardat et ses collaborateurs, ne pouvaient contredire les conclusions de ces derniers. Les détails laissés par ceux-ci sont d'ailleurs, en général, fort brefs; si je n'avais tenu de Bouchardat lui-même le renseignement que l'acide benzoïque fournit *beaucoup* de fenchol, j'eusse hésité à reprendre ce travail; ce *beaucoup* doit certainement s'entendre : eu égard aux autres acides; comme dans leur travail de 1889 (p. 245), les auteurs disent que « la proportion de camphénol (fenchol) droit est bien moins élevée que celle du camphénol (bornéol) gauche », c'est qu'il doit s'en faire relativement peu. Et, en fait, il y a dans mon laboratoire des kilos de bornéol préparé par l'acide benzoïque contre des hectos de dérivés fenchyliques.

L'expérience méritait d'être renouvelée, car les formules courantes de l'α et du β-pinène conduisent, par des transformations essentiellement parallèles, aussi bien aux fenchols qu'aux bornéols et il n'y a pas plus à s'étonner d'obtenir les uns que les autres. On verra non seulement que le fenchol s'obtient par action de l'acide benzoïque, mais encore par celle de l'acide trichloracétique et même de l'acide chlorhydrique, comme je m'en suis assuré en complétant un travail de M. Reychler et en en répétant un autre de MM. Barbier et Grignard, dans lequel ces auteurs ont montré qu'avec du chlorhydrate liquide de pinène, on pouvait arriver au fenchol.

D'où trois groupes d'expériences : avec l'ac. benzoïque, avec l'ac. trichloracétique et avec le chlorhydrate liquide de pinène. Je compléterai les données expérimentales par un exposé théorique qui comprendra quelques aperçus sur la représentation des configurations des composés étudiés.

(1) A. HALLER, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1933.

II. — Action de l'acide benzoïque sur le *d*-pinène α.

Je me suis servi d'une essence de pin d'Alep qui, après une faible portion de tête ayant $\alpha_D = -41°,5$, fournissait une fraction très importante ayant $\alpha_D = 42°$ soit un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 48°,8$, la densité étant alors de 0,860. Cette essence possédait bien les caractéristiques indiquées récemment par MM. Dupont et Desalbres (1).

1500 gr. d'essence furent chauffés pendant 50 heures à 145-150° sans dépasser 150°, avec 1500 gr. d'acide benzoïque, comme l'ont indiqué Bouchardat et Lafont. Après refroidissement, les parties liquides furent séparées de l'acide non combiné par un essorage prolongé; l'acide resté sur le filtre fut lavé avec de l'éther de pétrole léger, bouillant au-dessous de 70°; on récupéra ainsi 1100 gr. d'acide. L'essorage direct avait fourni 1300 gr. d'un produit peu coloré en brun auquel on joignit les liquides de lavage, après en avoir chassé l'éther de pétrole jusqu'à 100°.

L'ensemble des liquides fut alors chauffé dans le vide jusqu'à ce que la vapeur marquât 100°. Il resta ainsi 800 gr. d'éthers bruts et il distilla 800 gr. de carbures dont on reparlera plus loin.

Les éthers, après essorage d'un peu d'acide benzoïque séparé à nouveau, contiennent par gr., environ 0,05 d'acide libre et 0,95 de benzoates terpéniques: si on les distille, ils laissent partir d'abord un peu d'acide benzoïque, puis ils passent à 195° sous 8 mm.: la première moitié donne $\alpha_D = 14°$ et la seconde $\alpha_D = 19°,5$ sous 1 dm., soit $[\alpha]_D = 13°$ et 18° environ. Comme le benzoate de *d*-bornyle possède $[\alpha]_D = 44°$ et celui de *l*-fenchyle, — 10°,5 et que celui ci doit passer en tête, ce fractionnement grossier laisse présumer déjà qu'il doit y avoir du benzoate de fenchyle; mais il serait illusoire de vouloir en déduire la proportion, car du benzoate d'isobornyle lévogyre accompagne son stéréoisomère.

Les éthers, sans distillation préalable, ont été saponifiés en faisant bouillir ensemble pendant deux heures à reflux : éthers 400 gr., potasse 150 gr., eau 150 gr., alcool éthylique à 95°, 2000 cc. Les liqueurs saponifiées ont été entraînées à la vapeur qui en a d'abord chassé l'alcool éthylique qu'on a recueilli à part, puis des alcools terpéniques d'abord pâteux, auxquels succédèrent des alcools de plus en plus consistants. Ces derniers furent essorés, lavés à l'éther de pétrole; les liqueurs pétroliques furent jointes aux alcools pâteux dissous eux aussi dans l'éther de pétrole.

L'alcool éthylique entraîné fut rectifié avec une bonne colonne et laissa une huile dont la solution dans l'éther de pétrole fut ajoutée également aux précédentes solutions. L'ensemble de celles-ci, convenablement concentré, abandonna à plusieurs reprises des cristaux de bornéol qui furent joints aux précédents; lorsque les cristaux récoltés tachèrent nettement le papier, l'eau-mère pétrolique fut mise de côté. Le poids total des alcools terpéniques était d'environ 350 gr.

Les cristaux obtenus furent alors, en commençant par les pre-

(1) G. Dupont et L. Desalbres, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1252.

miers séparés, soumis à une nouvelle série de cristallisations par dissolution intégrale dans l'éther de pétrole bouillant, refroidissement, essorage, concentration des eaux-mères, refroidissement, etc. ; ce qui fournit finalement encore une certaine proportion de cristaux huileux. A ce moment on avait obtenu des bornéols bien secs et des alcools huileux ou pâteux représentant un mélange de bornéol et de fenchol.

La séparation complète des deux alcools est naturellement très difficile, car ils bouillent à 10° d'intervalle. « L'alcool fénoïlique droit s'extrait, disent Bouchardat et Lafont, par de laborieuses distillations des huiles ayant fourni le bornéol (gauche). L'alcool fénoïlique cristallise des portions distillant de 197 à 201°. Les fractions 201-206° restent liquides; du bornéol gauche cristallise abondamment des portions supérieures. En continuant les distillations, on sépare intégralement ces huiles en ces deux produits solides ». Grâce au fait que le fenchol peut cristalliser en tête des distillations, ces séparations sont évidemment possibles, et les fenchols solides laissés par Bouchardat et Lafont attestent qu'elles ont été réalisées, mais c'est certainement, au premier chef, une opération longue. Pour prouver qu'il y a du fenchol, il n'est évidemment pas nécessaire d'aller jusqu'au bout.

Je me suis contenté d'enrichir les portions de tête jusqu'à ce qu'elles fussent liquides à la température ordinaire, ce à quoi on arrive en procédant à des fractionnements tels que 196-203°, 203-207°, 207-212°; s'il y a du solide qui se sépare, on essore après refroidissement à 0° pour refractionner les liquides et ainsi de suite. Les cristaux sont lavés avec de très petites quantités d'éther de pétrole qui rentre dans les distillations.

On arrive à des alcools huileux qui ne cristallisent pas, ou faiblement à 0°, et constituent un mélange riche en fenchol. J'ai obtenu 71 gr. de ce mélange distillant de 196 à 205° (n. c.); les différentes fractions avaient un pouvoir rotatoire de quelques degrés seulement sous 1 dm.; elles étaient donc riches en fenchol, le *d*-bornéol ayant $[\alpha]_D = +37°$ et le *l*-fenchol correspondant $[\alpha]_D = -13°$ (s'il s'agit de corps purs).

Alcools solides. — Les cristaux les moins solubles, séparés en premier lieu, ont des pouvoirs rotatoires pouvant atteindre 32°,1 dans l'alcool; les derniers séparés descendent jusqu'à 27°,0. En s'appuyant sur les travaux si précis de M. Haller (1) qui ont

(1) A. Haller, *Ann. Chim. Phys.* (6), 1892, t. **27**, p. 392. D'après M. Haller, le bornéol et l'isobornéol ont respectivement $[\alpha]_D = +37°,33$ et $-32°,90$ dans l'alcool, $[\alpha]_D = +37°,87$ et $-18°,93$ dans le toluène, aux concentrations d'environ 7gr,5 dans 100 cc. Si, dans 1 gr. de mélange, on appelle x l'isobornéol, on aura pour un certain $[\alpha]_D$ mesuré :

$$x = \frac{37.33 - [\alpha]_D}{70.23} \quad \text{d'après la solution alcoolique.}$$

$$x' = \frac{37,87 - [\alpha]_D}{56.80} \quad \text{d'après la solution toluénique.}$$

S'il n'y avait que des corps purs, x et x' seraient identiques. La pré-

démontré que les bornéols avaient un pouvoir rotatoire à peu près identique dans l'alcool et le toluène, alors que les isobornéols correspondants en avaient un moindre (inverse) en valeur absolue dans le toluène que dans l'alcool, on est conduit à considérer ces bornéols comme mélangés d'autant plus d'iso- qu'ils se sont séparés plus tard. Exemple *(v = 20 cc., l = 2d)* :

	Solv.	Subst. p.	α	$[\alpha]_D$	Isob. calc. (1)
Récolte I.	Alc......	1,5394	4°97	+ 32°42	7,3
	Tol......	1,5911	5,35	33,62	8,0
Récolte IV.	Alc......	1,1980	3,33	27,80	13,7
	Tol......	1,5155	4,65	30,68	12,8

L'isobornéol étant le plus soluble, il est naturel de le trouver plus abondant dans les derniers cristaux. La preuve que l'abaissement du pouvoir rotatoire de ces bornéols est bien dû à de l'isobornéol, c'est que leur oxydation donne des camphres droits de pouvoirs rotatoires presque identiques : des bornéols ayant $[\alpha]_D = +32°,2$, 30° et 27° ont engendré des camphres ayant $[\alpha]_D = +42°$, 42°,4, 42°1 aux concentrations de 2gr,9, 7 gr. et 6gr,7 environ pour 100 cc. d'alcool absolu. D'après la formule de Landolt (1), des solutions de camphre pur à ces mêmes concentrations auraient respectivement $[\alpha]_D = 42°,3$, 42°,8, 42°,8. Autrement dit, on obtient des camphres presque purs. Il est parfaitement possible que ces camphres contiennent un peu d'inactif (on a pris la totalité de la matière dans ces expériences); comme il est peu probable que la réaction racémise les substances mises en œuvre, cela concorde avec l'opinion de MM. Dupont et Desalbres que l'essence de pin d'Alep contient un peu de pinène gauche *(loc. cit.)*.

Alcools liquides. — Ils ont été oxydés en fenchone et camphre en suivant les prescriptions de de Montgollier pour la transformation du bornéol en camphre (2) : on place un mélange de 1 p. 5 d'acide nitrique fumant avec 1 p. 5 d'acide nitrique ordinaire dans un ballon à long col surmonté d'un réfrigérant à reflux et on le porte sur un bain-marie bouillant; on introduit, par le haut du réfrigérant et par petites portions, en l'espace d'une demi-heure, 1 p. d'alcool liquide; la réaction est presque instantanée, mais on peut maintenir le chauffage pendant une ou deux heures de plus sans inconvénient, la fenchone étant fort peu attaquable dans ces conditions (3); au contraire, s'il y avait un peu de terpinéols, ils disparaîtraient. On

sence probable de racémique et de traces de fenchol explique les légers écarts observés.

(1) Landolt, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 204. — Si le solvant est de l'alcool et c la concentration en gr. par 100 cc., on a : $[\alpha]_D = 41°982 + 0{,}11824\,c$. — Il existe d'autres formules moins commodes, dans lesquelles la concentration est déterminée par les poids du solvant et du camphre, ce qui nécessite une prise de densité de la solution.

(2) J. de Montgolfier, *Ann. Chim. Phys.* (5), 1878, t. **14**, p. 29.

(3) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 1891, t. **263**, p. 129. *Ibid.*, 1895, t. **284**, p. 342.

dilue ensuite avec de l'eau et sépare l'huile surnageante; la neutralisation de la liqueur acide sépare encore un peu d'huile qu'on peut extraire à l'éther et joindre à la première. La solution huileuse est agitée avec de la soude qui enlève quelques dérivés nitrés qui la colorent en jaune intense, puis entraînée à la vapeur en présence de soude. On rassemble avec de l'éther les camphres entraînés et on les distille; ils passent de 190 à 200°, des cristaux de camphre ordinaire apparaissant dans les dernières portions. Les premières parties (192-194°) en solution alcoolique à 1/10 ont montré un pouvoir rotatoire de +56°, alors que l'alcool n'avait que quelques degrés; la seconde (194-196°) avait $[\alpha]_D = 55°$ et la troisième (196-198°), $[\alpha]_D = 53°$.

Comme le camphre des laurinées ne dévie que de 43° env. dans ces conditions et la fenchone de 69°,5, le pouvoir rotatoire élevé du dérivé oxydé des alcools liquides se concilie parfaitement avec la présence de fenchol; il y en aurait au moins la moitié dans les alcools huileux.

Barbier et Grignard ont, à propos de leur nouvelle méthode d'hydratation du pinène qui les a conduits aussi au fenchol, donné des détails du plus haut intérêt sur la caractéristique de la fenchone sous forme de dihydrofencholènamide (1).

J'ai préféré avoir recours aux oximes. Pour cela, le mélange de camphre et de fenchone a été traité selon la méthode de Rimini. L'oxime précipitée par l'eau avait d'emblée $[\alpha]_D = +112°$: en la redissolvant dans l'alcool, filtrant et précipitant à nouveau, on eut $[\alpha]_D = +119°$ avec un point de fusion de 12 ° (au lieu de 123°); l'oxime après une évaporation de sa solution alcoolique qui l'isomérisa, fondit à 160°, avec $[\alpha]_D = +46°$. On a donc obtenu successivement les fenchonoximes β et α, comme cela résulte des recherches exposées dans mon précédent Mémoire, sur nne nouvelle forme de fenchonoxime.

Carbures. — L'étude des carbures m'a fourni des résultats nettement différents de ceux de Bouchardat et Lafont quant à l'activité optique. Ces auteurs (2) rapportent que les portions volatiles au-dessous de 200° se séparent intégralement en camphène solide très peu actif, bouillant à 157°, avec $[\alpha]_D = -3°,5$ et en terpilène (limonène) passant à 175-180°, également peu actif, avec $[\alpha]_D = -3$ à $-4°,5$, les circonstances de la réaction étant très favorables à l'annulation du pouvoir rotatoire.

D'après un papier retrouvé au laboratoire et représentant vraisemblablement un programme de travail pour ses collaborateurs, Bouchardat traitait de nouveau les carbures récupérés par l'acide benzoïque à 150° et recommençait même une troisième fois. On s'explique alors que les nouvelles réactions faisant disparaître le pinène, il ne soit resté que du camphène et du limonène peu actif; d'un côté, parce que le camphène, par exception dans ces séries, se racémise aisément: d'autre côté, parce que le limonène, ou se

(1) Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. chim.* (4), 1909, t. **5**, p. 519.
(2) G. Bouchardat et J. Lafont, *Journ. de Ph. et de Ch.* (5), 1892, t. 25, p. 5.

racémise directement, ou plutôt s'engage peu à peu dans des diéthers qui se confondent avec ceux du dipentène et qu'il s'en libère sous forme racémique.

Dans mes expériences, les carbures récupérés ne furent pas réengagés dans une nouvelle opération, mais examinés directement. J'ai alors trouvé qu'ils étaient bien plus actifs que le carbure initial, soit $\rho_D = 51°$ sous 1 dm.: ce chiffre n'est qu'une moyenne; par des rectifications nombreuses on arrive à des fractions bouillant depuis 153° jusqu'à 180°, dont l'activité optique s'étage depuis $\rho = 40°$ (Eb. = 153°), 42° (Eb. = 156-157°) jusqu'à 78° (Eb. = 174-176°) pour redescendre légèrement à 70° dans la dernière (178-180°). La fraction 174-176° correspond à un *d*-limonène déjà très actif, ayant $[\alpha]_D = +90°$ environ.

Les portions de tête contiennent du *d*-pinène-α qui n'avait pas encore réagi et du *d*-camphène. Par exemple, une fraction ayant $\rho_D = 42°$ a fourni un chlorhydrate solide n'ayant que $[\alpha]_D = +22°$; ce chlorhydrate traité par l'acétate de K en solution alcoolique, selon une méthode indiquée par Bouchardat, a d'ailleurs passé à $[\alpha]_D = +29°,5$, parce que le chlorhydrate de camphène présent a été décomposé (1).

Comme ce chlorhydrate de camphène doit posséder un pouvoir rotatoire lévogyre, on s'explique l'augmentation du pouvoir rotatoire du chlorhydrate de pinène que l'acétate n'attaque pas.

Les portions intermédiaires n'ont pas été examinées, mais celles qui distillaient de 172 à 174° et 174 à 176° ont été soumises à la bromuration et à la nitrosation, comme si elles avaient dû renfermer du limonène.

Effectivement, elles ont fourni respectivement des tétrabromures actifs qui, après une seule recristallisation dans l'alcool absolu, avaient $[\alpha]_D = +68°,2$ et 68°,3 (dans le chloroforme à 20°). Wallach et Conrady (2) ont indiqué 73°,3 à 9°. On est donc très près d'un bromure de *d*-limonène pur.

Le nitrosochlorure s'est de même laissé préparer très actif : $[\alpha]_D = +241\text{-}246°$ dans le chloroforme. Wallach a indiqué qu'un limonène pur fournissait deux nitrosochlorures α et β ayant respectivement $[\alpha]_D = 313°$ et 241°. Je n'ai pas cherché à effectuer la séparation de mon nitrosochlorure en ses deux variétés.

En résumé, l'action de l'acide benzoïque sur le *d*-pinène α engendre du *d*-bornéol, du *l*-isobornéol, du *l*-fenchol, du *d*-camphène et du *d*-limonène. L'activité optique des diverses combinaisons obtenues est telle que l'on est en droit de dire que les divers fragments de la molécule ont conservé leur orientation primitive, sans se racémiser considérablement.

III. — Action de l'acide benzoïque sur le *l*-pinène β (nopinène).

En faisant agir sur un nopinène brut de la maison de Laire, l'acide acétique en présence d'acide benzène-sulfonique, MM. Gri-

(1) G. Bouchardat, *Bull. Soc. chim.* (3), 1894, t. **11**, p. 147.
(2) O. Wallach et Conrady, *Ann. Chem.*, 1889, t. **252**, p. 141.

gnard et Stratford, comme nous l'avons dit, n'obtinrent pas de fenchol, se rangeant ainsi à l'opinion de M. Dupont qui, lui, s'était servi d'un produit aussi pur que possible.

J'ai opéré avec l'acide benzoïque, en prenant la précaution de partir d'un carbure suffisamment pur. La maison de Laire a bien voulu me fournir 15 litres d'une portion d'essence de pin maritime passant au voisinage de 163°, ayant effectivement le pouvoir rotatoire $\rho_D = -18°$, approchant celui du nopinène. Mais sa dispersion :

$\lambda = 589$	578	546	492	436	404
$\rho_D = -18°1 = 1$;	1.038	1.12	1.215	1.27	1.16

indiquait que le produit n'était que riche en nopinène. En fait, une seule distillation dans une colonne Robert a fourni des portions ayant ρ_D allant de $-29°,4$ à $+9°$; dans une grande colonne Crismer, de $-28°$ à $0°$; dans une colonne Dupont, de $-29°,5$ à $+8°$, etc.

Ce carbure brut, considéré seulement comme matière première, a alors été soumis à un nombre considérable de rectifications dans le vide qui ont fourni des fractions allant de $-36°$ à $+28°$; après y avoir joint un litre de nopinène assez rectifié provenant de M. Bobay, j'ai obtenu, abstraction faite des portions extrêmes, les fractions suivantes dans lesquelles le nopinène s'était évidemment accumulé :

	cc		cc
— 18° à 18°25.....	100	— 19°5 à 19°75.....	350
— 18,25 à 18,5	60	— 19,75 à 20	125
— 18,5 à 18,75.....	200	— 20 à 20,5	250
— 18,75 à 19	600	— 20,5 à 21	150
— 19 à 19,25.....	850	— 21 à 21,5	200
— 19,25 à 19,50.....	500	— 21,5 à 22	220, etc.

Les portions ayant $\rho_D = -18°.75$ à $-20°$ avaient des vitesses de cristallisation considérables, allant de 13 à 20 cm. par minute, la plus grande étant observée pour les portions allant de -19 à $-19°,5$, mais leur pureté n'est pas encore rigoureusement certaine. Malgré le désir que j'en ai eu, et la patience qu'y ont mise mes collaborateurs Lejeune et Cliquet, nous ne sommes pas arrivés à des liquides tels que leur pouvoir rotatoire, après distillation dans une forte colonne, fût strictement constant dans les cinq ou six portions du fractionnement. Par contre, dans un ballon de Ladenburg, on ne trouve que quelques minutes de différeuce entre la tête et la queue sur 100 cc., avec un point d'ébullitiou presque constant à 163°,5, et une densité $D_4^0 = 0,8861$; $D_4^{18} = 0,8732$. Si on fait une cristallisation à $-52°$, la différence de ρ_D entre le solide et le liquide ne dépasse guère $0°,3$.

MM. Darmois, Dupont et Pariselle ont donné des valeurs un peu différentes tant pour le pouvoir rotatoire absolu du nopinène que pour sa dispersion. Sous ce dernier rapport, il convient d'observer que la dispersion varie assez vite suivant les fractions et il est bien difficile de dire laquelle représente le nopinène le plus pur. Je ne

citerai que quelques chiffres (les ρ pour $\lambda = 492$ et 404 sont seulement approchés, en raison de la faible luminosité de ces raies de l'arc au mercure).

	$\lambda = 589$	578	546	492	436	404
M. Darmois (*l. c.*).	— 19°5 = 1	1.032	1.105	1.160	1.125	—
Pariselle (1).......	— 17,3 = 1		1.10	1.15	1.08	—
Delépine..........	— 20,15 = 1	1.028	1.099	1.19	1.166	1.04
	— 19,5 = 1	1.026	1.091	1.16	1.141	0.92
	— 18,9 = 1	1.029	1.090	1.16	1.087	0.84
	— 18,6 = 1	1.024	1.086	1.15	1.062	0.80
	— 18	1.023	1.085	1.14	1.055	0.77
Dupont et Desalbres (*l. c.*)		— 19.62	20.82	20.20		

Quoi qu'il en soit, les produits dont les rotations sont de — 18°,75 à — 20°, correspondent certainement à un carbure fort riche en β-pinène, les quantités d'α-pinène ou du carbure dextrogyre de queue devant être très minimes.

J'ai fait réagir 510 gr. d'acide benzoïque sur 600 cc. de nopinène ayant ρ_D de 18°,75 à 19°,25 en chauffant comme avec le pinène d'Alep dans une marmite de cuivre à 150°. Une tâte de la masse en réaction ayant montré qu'après 12 heures il devait y avoir déjà 140 gr. d'acide combiné, c'est-à-dire autant qu'après 50 heures avec l'essence d'Alep, le chauffage ne fut maintenu que 20 heures en tout. On retira, après lavage à l'éther de pétrole, 358 gr. d'acide benzoïque non combiné. Les liquides essorés et les liqueurs pétroliques traités comme dans le paragraphe précédent fournirent de 60 à 85° des terpènes, ayant ρ_D = — 44° à — 62, donc beaucoup plus actifs que le nopinène initial. Il reste environ 280 gr. d'éthers benzoïques bruts qui furent saponifiés avec : soude 100 gr., eau 100 gr., alcool 1250 gr., par ébullition à reflux pendant 1 h. 1/2.

On entraîna à la vapeur comme précédemment et il fut aisé de voir qu'après le départ de l'alcool, avant que du bornéol bien consistant passât dans le récipient, il avait été longtemps précédé d'un mélange pâteux de fenchol et de bornéol. Les expériences furent alors conduites comme avec l'essence de pin d'Alep et l'on obtint 73 gr. de bornéols solides (en 6 portions successives), 53 gr. d'un mélange liquide d'alcools et 4 gr. de résidu, soit en tout 130 gr. d'alcols.

Alcools solides. — Comme avec l'essence de pin d'Alep, c'étaient des mélanges de *l*-bornéol et d'isobornéol ayant un pouvoir rotatoire plus élevé en solution toluénique qu'en solution alcoolique ; par exemple la dernière fraction, la 6e, avait $[\alpha]_D$ = — 25°,55 dans l'alcool et — 27°,9 dans le toluène, ce qui correspondrait à 16-17 0/0 d'isobornéol. s'il s'agissait de corps doués de l'activité des corps purs. En fait, ils n'en étaient pas très loin: la fraction II a donné un camphre avec $[\alpha]_D$ = — 41°,7 et la fraction VI ci-dessus un camphre avec $[\alpha]_D$ = — 41°,9 pour 7gr,5 dans 100 cc. d'alcool absolu (au lieu de 42°,9 pour un camphre pur).

(1) M. PARISELLE. *Ann. Chim.* (9), 1923, t. **19**, p. 119.

Les bornéols préparés avec l'acide benzoïque et l'essence de Bordeaux laissés au laboratoire par Bouchardat donnent un camphre gauche d'environ 39° dans les mêmes conditions (1); on peut s'expliquer aisément cela en considérant que ce camphre dérive d'une essence contenant à côté du *l*-pinène α et du *l*-pinène β, une certaine quantité de *d*-pinène α, comme l'ont démontré M. Darmois et d'autres auteurs. Finalement, le camphre contient aussi du racémique. Le fait qu'on obtient avec le nopinène un camphre pur, à 5 0/0 près, concorde avec l'opinion émise par M. Darmois et reproduite par M. Dupont que le nopinène de l'essence de Bordeaux serait un carbure fort voisin de l'activité optique maxima, ne contenant que peu ou pas de son antipode.

Alcools liquides. — Des 53 gr. du mélange d'alcools liquides 37 gr. distillaient de 200 à 203°; les premières portions avaient un pouvoir rotatoire à peu près nul; c'est dire qu'elles devaient être riches en fenchol dextrogyre compensant l'activité du bornéol lévogyre dissous.

8 gr. de ce liquide apparemment inactif ayant été oxydés par l'acide nitrique, on obtient une cétone liquide ayant $[\alpha]_D = -60°$ (à 8,3 0/0 dans l'alcool). Cette forte déviation est significative de la présence de fenchone; ce que l'oximation a confirmé. L'on obtint d'emblée une portion fenchonoxime ayant $[\alpha]_D = -102°$ et une portion camphoroxime avec $[\alpha]_D = -19°$; cette dernière, dissoute dans la soude, etc., laissa séparer de la camphoroxime avec $[\alpha]_D = +23°$ dont la purification ne fut pas poussée à bout.

La fenchonoxime, dissoute dans l'alcool en présence de soude et reprécipitée, a passé de — 102° à — 106°, puis à — 112°. La solution de cette dernière, acidulée par 2 gttes de ClH pour 5 cc. de solution alcoolique, donna alors pour pouvoir rotatoire — 139°2 soit 1,24 fois sa valeur initiale; l'oxime β — 112° isomérisée par l'alcool acétique fournit enfin l'oxime α ayant $[\alpha]_D = -14°,7$. Tous ces nombres se rapprochent suffisamment de ceux de *l*-fenchonoximes β et α pour qu'il n'y ait aucun doute sur la production de fenchol, à côté de bornéol.

Carbures. — Les carbures récupérés bouillent dans les mêmes intervalles et ont les mêmes pouvoirs rotatoires que ceux obtenus par l'essence de pin d'Alep, à l'inversion du pouvoir rotatoire près, bien entendu. Distillés dans le vide et séparés d'après leur pouvoir rotatoire en quinze portions successives, ils s'étageaient depuis $\rho_D = -38°$ (1re portion) jusqu'à — 84° (14e) pour descendre à — 78°,5 (15e portion). Les portions dépassant — 60° avaient nettement l'odeur du limonène; celle qui déviait de — 76 à — 78° a facilement fourni un nitrosochlorure fondant à 109° et ayant $[\alpha]_D = -231°$; ainsi qu'un tétrabromure cristallisé ayant $[\alpha]_D$ — 69°,6, chiffre bien voisin de — 73° qui correspondrait au limonène lévogyre; elle distillait d'ailleurs surtout vers 175°; il se forme donc du limonène actif comme avec le pinène α.

(1) Voir aussi G. Bouchardat et J. Lafont, *Bull. Soc. chim.* (3), 1894, t. **11**, p. 271. — Ils indiquent — 38°,35.

Les fractions 3, 7 et 13 examinées au point de vue de leur dispersion rotatoire ont fourni les chiffres suivants :

		589	578	546	492	436
(3)	$\rho_D =$	$-40°6 = 1$	1.066	1.206	1.52	2.08
(7)		$-50,8$	1.044	1.190	1.45	2.05
(13)		$-79,0$	1.050	1.177	1.38	2.00

En se reportant aux données de M. Darmois, on peut supposer que les premières fractions contiennent du camphène (pour lequel 436/589 = 2.227 alors que le pinène α donne 2.017). Les valeurs trouvées pour la fraction 13 s'accordent suffisamment avec celles d'un limonène. Mais on voit que toute trace de la dispersion spéciale du nopinène s'est évanouie : il est fort probable qu'il n'en reste pas. Ceci nous apprend donc que lorsqu'on remet en réaction les carbures échappés à l'action initiale comme l'ont fait certains auteurs, on opère parfois sur une toute autre matière que celle employée au début : M. Darmois (*loc. cit.*, p. 533) a déjà fait la critique de cette façon d'opérer, à propos de l'action du mélange acides acétique-benzène-sulfonique sur le pinène α.

Mais il y a mieux. Les fractions de tête doivent contenir du pinène α, d'après leur pouvoir rotatoire et leur dispersion. C'est ce que j'ai vérifié. Soumises à l'oxydation permanganique, elles ont fourni un acide cétonique. Cet acide, soumis à l'action de l'hydroxylamine, s'est transformé en un mélange d'oximes, desquelles il a été possible de retirer de belles tables incolores, fusibles à 128°, lévogyres (ayant $[\alpha]_D = -41°$ dans l'éther; ces caractères appartiennent à l'oxime de l'acide *l*-pinonique fusible à 129° (1). Il est encore bien plus aisé de faire l'identification par la semi-carbazone du même acide; c'est un point important sur lequel je reviendrai ultérieurement. Mais dès maintenant, nous arrivons à cette constatation intéressante que *le nopinène a été changé en pinène* α par chauffage avec l'acide benzoïque.

IV. — Action de l'acide trichloracétique sur le *d*-pinène α.

M. Reychler (2) a montré que l'acide trichloracétique agissant sur le double de son poids d'essence de terébenthine se combinait avec une élévation de température telle qu'il fallait refroidir pour ne pas dépasser 100°. Le titrage révèle que 94 0/0 de l'acide disparaissent en formant des trichloracétates d'alcools qui peuvent être libérés par saponification.

M. Reychler s'est limité à l'identification du bornéol parmi ces alcools, mais il y avait une forte proportion d'alcools liquides: par exemple, avec 400 gr. de carbure et 200 gr. d'acide, il obtint 57gr,4 de liquides passant de 190 à 210°, dont 20 gr. de 195 à 203°; ces portions d'après les analyses contenaient encore des terpènes. Il y avait, en outre, 23gr,5 de bornéol solide.

(1) Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. chim.* (3), 1910, t. **7**, p. 548.
(2) A. Reychler, *Bull. Soc. chim.* (3), 1896, t. **15**, p. 368.

L'essence employée par M. Reychler étant une essence américaine de pouvoir rotatoire + 3°,2, ne représentait pas certainement un corps pur, à beaucoup près. Mais l'expérience est des plus intéressantes, en raison de sa rapidité et parce qu'elle laisse entrevoir une production d'alcools solides et liquides en tous points semblables aux précédents. Je l'ai donc répétée avec le *d*-pinène α de pin d'Alep et avec le *l*-nopinène.

A cet effet, une première opération a été exécutée en ajoutant peu à peu 250 gr. d'acide trichloracétique à 500 gr. d'essence de pin d'Alep rectifiée ; une agitation mécanique empêchait les échauffements locaux et l'addition était réglée de façon à ne pas dépasser 90° ; on attendait le refroidissement spontané vers 70-80°, avant de faire une nouvelle addition.

Au lieu d'entraîner la masse à la vapeur pour en séparer les carbures non combinés, comme le faisait M. Reychler, j'ai distillé le tout dans le vide. A 150-160° sous 20 mm. 250 gr. d'éthers trichloracétiques ont passé sous forme d'un liquide épais, sensiblement incolore. (Entre les carbures de tête et les éthers, il passe un liquide incolore qui devient vert foncé à l'air et semble résulter de la décomposition d'éthers trichloracétiques moins stables ; le même phénomène fut observé avec le nopinène).

Une autre expérience avec 320 gr. d'acide et 600 gr. de la même essence a fourni 300 gr. d'éthers et laissé 45 gr. de résidu indistillable.

En redistillant les éthers trichloracétiques, toujours sous 20 mm., en quatre fractions égales, on obtient les rotations suivantes pour 1 dm :

150-155° ...	α_D = + 9°	156-160°...	+ 14°
155-156° ...	11,25	160-162°...	18°

D'après MM. Minguin et Grégoire de Bollemont (1), l'éther trichloracétique du *l*-bornéol donne $[\alpha]_D = -25°,7$. On en déduit pour les éthers ci-dessus l'indication de la présence d'éther lévogyre d'autant plus abondant que la fraction considérée bout plus bas ; ce qui correspond bien à la présence de *l*-fenchol dont l'éther serait lévogyre.

Les éthers en question ont été saponifiés dans une marmite de cuivre par leur poids de soude en plaque dans 5 p. d'alcool à 95°. Comme la réaction est vive, on a ajouté les éthers par petites fractions par le haut du réfrigérant ascendant dont était munie la marmite.

Alcools solides. — Les 250 gr. d'éthers de la 1re expérience ont fourni 100 gr. d'alcools pâteux, laissant 55 gr. de solide après lavage léger à l'éther de pétrole ; les 300 gr. de la seconde en ont fourni 130 gr. dont 60 de solides. La suite du traitement a été faite sur l'ensemble des deux opérations. Les 115 gr. de solide avaient d'emblée $[\alpha]_D = +29°,4$; soumis à des recristallisations, ils ont donné comme premier lot un bornéol avec $[\alpha]_D = +31°,4$ dans l'alcool et 33°,93 dans le toluène, tandis que le dernier avait 27°,4 dans l'alcool et

(1) J. Minguin et G. de Bollemont, *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. **27**, p. 593.

29° dans le toluène; c'étaient comme avec l'acide benzoïque, des mélanges de bornéol et d'isobornéol; on s'en est assuré en préparant le camphre correspondant qui était aussi actif que dans la préparation à l'acide benzoïque.

Alcools liquides. — Après rectificaton systématique, on a eu :

17 grammes de	196 à 199°	avec $\rho_D = -0°1$	huileux
25 —	199 à 202°	— $+2$	—
8 —	202 à 208°	—	quelques cristaux
8 —	résidu solide	—	—

La transformation de la portion 202-208° en fenchone a fourni un camphre passant de 190 à 194° (liquide) et de 194 à 200° (avec un peu de camphre solide). La fraction 190-194° donnait $[\alpha]_D = +56°,8$ en en sol. alc. à 1/10, c'est-à-dire un pouvoir rotatoire intermédiaire entre celui du camphre et de la fenchone. On l'a traité pour l'oximation selon Rimini. Du premier coup, on a séparé une fenchone-oxime ayant $[\alpha]_D = +103°$, qu'une simple dissolution dans 3 p. alcool suivie d'une précipitation par 12 p. d'eau a fait monter à $[\alpha]_D = +118°,2$. Ceci caractérise suffisamment la fenchone. Dans les eaux alcalines, on a précipité par ClH, puis NH^3, une oxime ayant $[\alpha]_D = -35°$, donc composée en majeure partie par de la camphor-oxime.

Carbures. — Avant les éthers chloracétiques, il avait distillé une quantité importante de carbures; à la pression ordinaire, ils ont passé de 156 à 180°; redistillés dans le vide, ils ont fourni des fractions ayant des rotations s'étageant pour 1 dm. de $+40°$ à 65°. Ils n'ont pas été examinés en détail; ils correspondent bien à ceux que l'acide benzoïque avait engendrés mais, pour les fractions élevées, le pouvoir rotatoire est un peu moindre. Il est presque certain que cela tient à la présence de carbures provenant de la décomposition des éthers avec formation des carbures colorables en vert dont j'ai parlé plus haut. Lors de la réaction avec le nopinène, étant prévenu de cette circonstance j'ai pu, en effet, écarter ces carbures de plus faible activité (voir plus loin).

Les carbures obtenus en redistillant les fractions colorées en vert ont présenté des rotations allant de $+38$ à $+45°$ pour redescendre à $+34°$.

V. — Action de l'acide trichloracétique sur le *l*-pinène β (nopinène).

On a ajouté peu à peu 250 gr. d'acide trichloracétique à 500 cc. de nopinène ayant $\rho_D = -18°,45$ à $-19°$, placés dans un vase plongé dans l'eau; on agitait vivement et réglait les additions de façon à ne pas dépasser 60°, ce qui a demandé une heure environ. Le liquide est resté parfaitement incolore, avec une acidité très faible, indice d'une combinaison avancée de l'acide.

On a ensuite distillé le mélange sous 12-15 mm.; jusqu'à 75°, les carbures ont passé incolores sans verdir à l'air; de 75 à 80°, ils ont encore passé incolores, mais verdissaient rapidement à l'air; entre 80 et 90°, il a semblé y avoir une petite décomposition. Etant déjà

averti par l'opération précédente, on n'a pas mêlé les premiers carbures avec les seconds et troisièmes; enfin on a jugé inutile de distiller les éthers trichloracétiques restés au-delà de 90°; leur poids brut était de 290 gr. On les a saponifiés par la soude alcoolique (125 gr. de soude et 880 cc. d'alcool à 95°) et, après les entraînements, rectifications et cristallisations systématiques nécessaires, on est arrivé à 102 gr. d'alcools dont 52 gr. de bornéols (en 5 récoltes), 39 gr. d'alcools huileux (ayant $\rho = -2$ à $-3°$) et 12 gr. d'alcools pâteux qui ne furent pas davantage séparés.

La première récolte des bornéols avait $[\alpha]_D = -31°,4$ dans l'alcool absolu et $-32°,45$ dans le toluène (soit de 8 à 9 0/0 d'isobornéol). Oxydée, elle a fourni un camphre gauche presque pur, ayant $[\alpha]_D = -41°,7$ (sol. alcool. à 6,3 0/0 qui demanderait $[\alpha]_D = -42°,7$ pour camphre pur).

Sans même prendre les alcools huileux plus riches en fenchol, j'ai pu caractériser cet alcool dans les 12 gr. d'alcools pâteux après transformation en cétone. Le mélange de cétones liquide passait de 190 à 200°; la portion 195-200° avait $[\alpha]_D = -54°$ en sol. alcool à 10 0/0. Traité pour oximation par la méthode de Rimini, le mélange relativement riche en camphre a fourni une fenchonoxime brute ayant seulement $[\alpha]_D = -80°$ et une camphoroxime ayant $[\alpha]_D = +27°$. La fraction fenchonoxime, purifiée par dissolution dans l'alcool additionné de potasse et précipitation partielle par l'eau, a fourni une première fraction ayant, cette fois, $[\alpha]_D = -113°$ et ce pouvoir rotatoire a passé à $-141°$ (soit 1,24 fois la valeur précédente) après addition de 5 gouttes d'acide chlorhydrique (en 20 cc. de sol. alcoolique); une deuxième fraction, précipitée par une nouvelle addition d'eau possédait $[\alpha]_D = -119°$; cette deuxième fraction chauffée à 170° s'est isomérisé en fenchonoxime α ayant $[\alpha]_D = -44°,5$. De son côté, la camphoroxime purifiée a atteint $[\alpha]_D = +37°,1$.

Ces expériences généralisent donc les résultats obtenus avec l'acide benzoïque et le nopinène.

Carbures. — La première portion des carbures a été fractionnée dans le vide d'abord, par trois tours de distillations fractionnées; elle a passé de 42-44° sous 11 mm. jusqu'à 65° avec des rotations s'étageant de $-42°,30$ à $-60°$ sous 1 dm.

On l'a ensuite distillée de degré en degré entre 153 et 163°, ensuite de deux en deux degrés jusqu'à 180°. Alors qu'on a recueilli 89 gr. de carbures jusqu'à 158°, dont 65 entre 154 et 160°, on n'en a retrouvé que 2 gr. entre 162-164°, avec $\rho = -49°$, le nopinène initial bouillant à 163°,5 avec $\rho = -19°$. *On ne retrouve donc plus de nopinène.* Au-dessus de 165°, on récolte des fractions un peu plus abondantes; par exemple de 172 à 174°, 12 gr. avec $\rho = -56°$; de 174 à 176°, 11 gr. avec $\rho = -57°$.

Les dispersions rotatoires indiquent également que le nopinène a disparu (voir précédemment) et dénoncent la présence de camphène.

Fraction	$\lambda = 589$	578	546	492	436
155-156° ...	$\rho = -41°8 = 1$	1.047	1.19	1.504	2.08
163-165 ...	52,6	1.050	1.20	1.507	2.09
176-180 ...	51	1.047	1.19	1.500	2.06

Je n'ai pas isolé le camphène, mais en soumettant à la chlorhydratation les fractions 157-161 et 155-156°, j'ai obtenu des chlorhydrates d'une activité faible (respectivement — 11°,2 et — 16°,2) eu égard au pouvoir rotatoire élevé des carbures.

En traitant ensuite ces chlorhydrates par de l'acétate de potassium en solution alcoolique, j'ai pu recueillir des chlorhydrates très lévogyres ayant respectivement $[\alpha]_D = -34°,2$ et $-35°,7$.

Quant aux fractions supérieures, elles contiennent du *l*-limonène prédominant comme dans le cas de l'acide benzoïque, mais cependant moins pur, si l'on en juge par le pouvoir rotatoire moindre. Néanmoins, la fraction 174-176° a pu conduire à un nitrosochlorure très actif ayant $[\alpha]_D = -242°$ (en $CHCl^3$) après précipitation de sa solution chloroformique par l'alcool méthylique.

Comme pour le carbure récupéré après action de l'acide benzoïque, les fractions bouillant au-dessous de 158° contiennent du pinène α gauche, ainsi que l'a démontré leur conversion en acide *l* pinonique, puis en semi-carbazone de cet acide. De sorte que l'acide trichloracétique transforme pour ainsi dire instantanément une partie du pinène-β en pinène-α.

VI. — Obtention du fenchol avec le chlorhydrate liquide de pinène.

Les expériences précédentes rendent très vraisemblable que toutes les fois qu'on prépare un dérivé bornylique, il se forme plus ou moins de dérivé fenchylique ; l'acide sulfurique donne aussi les deux (Bouchardot et Lafont, *loc. cit.*).

En cherchant si les liquides qui accompagnent toujours le chlorhydrate solide de pinène dans l'action du gaz chlorhydrique de pinène n'étaient pas le véritable chlorhydrate de pinène, MM. Barbier et Grignard arrivèrent également à du fenchol (1). Leur chlorhydrate liquide constituait la fraction 79-81° sous 13 mm. d'un chlorhydrate préparé d'une façon spéciale : action de ClH sec sur une solution alcoolique de pinène à 70-80° ; il fut changé en magnésien $C^{10}H^{67}$.Mg.Cl et par un courant d'oxygène sec avec traitement ultérieur approprié en un mélange d'alcools $C^{10}H^{17}.OH$, parmi lesquels abondait le fenchol. Etant partis d'essences bouillant à 155-160°, ayant $\rho_D = -32°$ et $-29°$, ils obtinrent des alcools liquides ayant $\rho_D = +6°,35$ et $6°,8$; la cétone correspondante avait $\rho_D = -23°$. On en fit l'oxime, mais les pouvoirs rotatoires ne furent pas pris, etc.

MM. Barbier et Grignard pensaient que le nopinène était le générateur du fenchol et il est intéressant de noter que, malgré les pertes de semblables opérations, ils avaient conclu que le nopinène devait être dans l'essence de pin maritime plus abondant qu'on ne le supposait. A cette époque, M. Darmois n'avait pas encore publié ses travaux.

(1) Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 951. — *Ibid.* (4), 1910, t. **7**, p. 342.

Les démonstrations apportées par MM. Barbier et Grignard ne laissent aucun doute sur la formation du fenchol; mais comme elles ont été sûrement faites avec un mélange de *l*-pinène α et β, j'ai tenu à en faire au moins une avec le *d*-pinène α de l'essence de pin d'Alep. Celle-ci fut chlorhydratée à la façon ordinaire; le liquide fut essoré après refroidissement à — 15°, fractionné plusieurs fois avec séparation du solide dans les fractions solidifiables partiellement à — 15°; les parties liquides distillant dans un intervalle assez étendu de 70 à 100° sous 12 mm., j'ai choisi une portion plus abondante passant à 80-85° qui avait $\rho_D = + 19°$. Une cinquantaine de grammes furent traités conformément aux indications de MM. Barbier et Grignard; il fut obtenu beaucoup d'un carbure peu entraînable (difenchyle) avec des carbures et des alcools passant de 160 à 200°. La fraction 190-200° avait $\rho = + 1°$; oxydée sans plus de purification, elle fournit une cétone ayant $[\alpha]_D = + 44°,6$, qu'on a pu transformer en une oxime de pouvoir rotatoire + 106°, dont l'activité passait à 1,27 fois plus sous l'action de l'acide chlorhydrique. On a donc bien eu de la fenchonoxime β et à côté des chlorures de bornyle, il s'était bien formé du chlorure de fenchyle. Il est infiniment vraisemblable que le nopinène conduirait aux mêmes résultats.

On est donc en droit de conclure, conformément aux longues et patientes recherches de Bouchardot et Lafont, que les acides, qu'ils soient minéraux ou organiques, concourent à la double production d'éthers de bornéols et d'éthers de fenchols, lorsqu'ils se fixent sur les pinènes. Mes expériences ont eu pour but et pour résultat de démontrer que les deux constituants préalablement isolés de l'essence de térébenthine, pinène α ou pinène β, participent à cette réaction.

Il y a en même temps, lorsqu'une partie seulement de l'acide s'engage dans l'éthérification, transformation de l'essence non combinée. Mais si, comme c'est le cas dans la chlorhydratation des essences de térébenthines, on poursuit la chlorhydratation jusqu'à sa limite, il est évident qu'à côté du produit fondamental, on doit trouver les chlorhydrates des carbures nés dans la phase initiale. C'est leur mélange dans lequel se trouve un peu de chlorure de fenchyle qui constitue les chlorhydrates liquides; ce sont des produits hétérogènes, au premier chef, ainsi que le montre leur fractionnement.

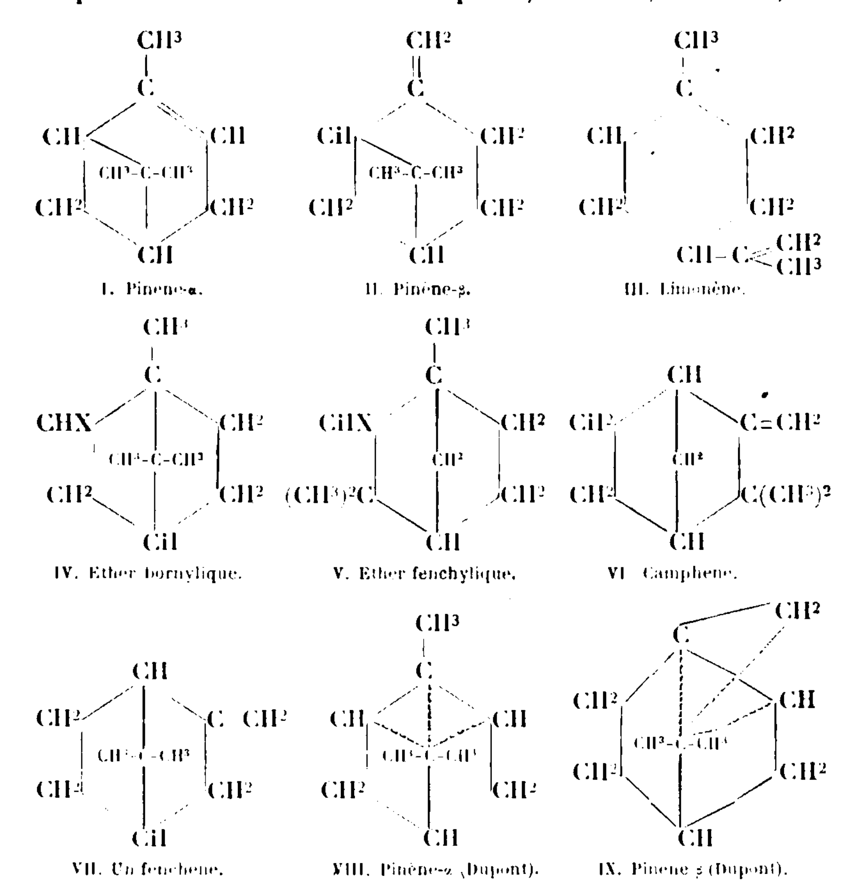
D'un autre côté, quand, dans l'industrie de la fabrication du camphre artificiel, on s'adresse aux procédés utilisant le chlorhydrate de pinène solide bien essoré (chlorure de bornyle et d'isobornyle), on doit arriver à des bornéols sensiblement exempts de fenchols et, partant, à des camphres (ici inactifs) exempts de fenchone, tandis que lorsqu'on s'adresse aux procédés utilisant les acides organiques sans séparer les éthers engendrés, on doit s'attendre à des proportions plus ou moins fortes d'éthers de fenchols et, partant, de fenchone dans le camphre final. C'est ce que M. Haller a démontré récemment (1).

(1) A. Haller, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1933.

VII. — Considérations sur les représentations des formules des composés bicycliques et, en particulier, sur les transformations des pinènes par les acides.

Les transformations des piuènes en bornéols. fenchols, limonènes, camphènes, sont, comme on le sait, accompagnées de changements de liaisons importants. Je me propose ici de rappeler quelques interprétations qu'on en a faites et d'exposer quelques réflexions qui montreront, qu'eu définitive, ces changements sont moins compliqués qu'on ne se le figure.

Ces substances terpéniques ont été l'objet de nombreux travaux qui semblent en avoir fixé la configuration d'une manière définitive. On leur attribue ordinairement les schémas suivants (I à VII) dans lesquels X est un radical acide tel que Cl, $CH^3.CO^2$, $C^6H^5.CO^2$, etc.



I. Pinène-α. II. Pinène-β. III. Limonène.

IV. Ether bornylique. V. Ether fenchylique. VI. Camphène.

VII. Un fenchène. VIII. Pinène-α (Dupont). IX. Pinène-β (Dupont).

Ces schémas font immédiatement ressortir des modifications de structure importantes. Et encore les écrit-on souvent avec plus de fantaisie. Tandis que les éthers bornyliques ont pour chaînon trans-

verse, pour pont comme on dit, un groupement $CH^3.C.CH^3$ et que leur décomposition engendre des camphènes dont le pont est un CH^2, pour les dérivés fenchyliques, c'est l'inverse. Aussi conçoit-on qu'il ait fallu beaucoup de recherches pour asseoir de semblables constitutions et qu'il puisse encore surgir de nouvelles interprétations. L'une des dernières est celle de M. G. Dupont (1). Par exemple, il attribue aux pinènes des formules à liaisons oscillantes (pointillées) qui conduisent (VIII et IX) évidemment avec facilité et avec le moindre dérangement par fixation de XH aux éthers bornyliques (IV); on écrirait alors le groupe CHX à droite.

Les formules de M. Dupont font du pinène un inactif indédoublable, de structure symétrique (2), alors que les pinènes sont actifs et, pour ainsi dire, non racémisables ; cette deuxième propriété est incompatible avec l'idée de liaisons oscillantes qui concrétisent l'aptitude à des mouvements intramoléculaires entraînant la racémisation.

On peut rectifier dix et vingt fois, comme cela arrive à tous ceux qui veulent purifier ces corps, des mélanges de pinène et de nopinène sans que le pouvoir rotatoire disparaisse autrement que par oxydation, isomérisation ou polymérisation, mais ce qu'on recueille garde son activité optique. Ainsi, Berthelot a chauffé de l'essence de térébenthine 60 heures à l'ébullition dans le gaz carbonique sans l'altérer; à température plus élevée (250-260° en tube scellé), des modifications surgissent dans le pouvoir rotatoire, mais l'essence s'est transformée en isotérébenthène (limonène) (3).

Les parents du térébenthène, bornéol et camphre, ont pu être de même soumis à des actions calorifiques soutenues sans se racémiser, comme le rapporte de Montgolfier dans son travail sur les bornéols (4). Il faut dépasser plus de 250° et, dans ce cas, la destruction l'emporte sur la transformation. De même, Bouveault et Levallois ont rapporté qu'ils n'avaient pu racémiser la fenchone de façon satisfaisante (5). Il est même vraisemblable qu'ils l'ont transformée, plutôt que racémisée.

Par contre, on racémise plus aisément de l'acide camphorique, de l'acide pinonique, du limonène.

La stabilité des pinènes, du bornéol, du camphre, est certainement en relation avec leur structure polycyclique opposée à la structure monocyclique de l'acide camphorique, de l'acide pinonique, du limonène.

Lors de ma collaboration à la 3e édition du *Traité de Chimie Organique*, de M. Armand Gautier, j'ai longuement insisté sur la représentation graphique des combinaisons de cet ordre. Tandis que pour la série acyclique des projections de la chaîne rectifiée suffisent, dans la série cyclique il faut de véritables vues perspec-

(1) G. Dupont, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1922, t. **31**, p. 897.

(2) M. Pariselle a fait allusion à un pinène indédoublable (*Ann. Chim.* (9), 1923, t. **19**, p. 1190). — La structure du pinène ne se prête pas à une semblable conception.

(3) M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys* (3), 1853, t. **39**, p. 5.

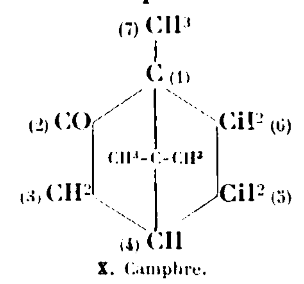
(4) J. de Montgolfier, *Ann. Chim. Phys.*, (5), 1878, t. **14**, p. 5.

(5) L. Bouveault et P. Levallois, *Bull. Soc. chim.*, (3), 1910, t. 7, p. 971.

tives ou de nouvelles conventions; le nombre des isomères se déduit des arrangements de figure possibles, sans qu'il soit utile de s'occuper en quoi que ce soit des atomes de carbone dit asymétriques.

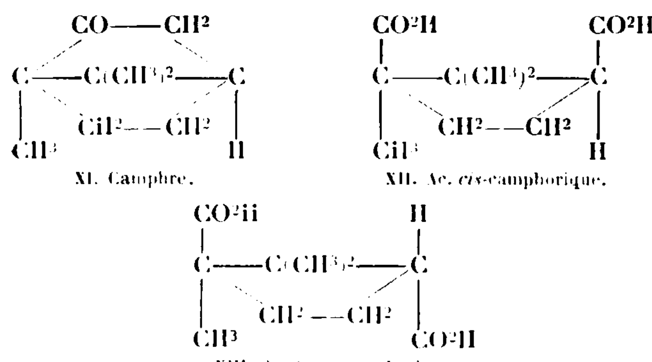
Cette notion devient si peu essentielle qu'on ne la retrouvera dans l'ouvrage précité, en ce qui concerne les combinaisons cycliques, que par suite d'inattention dans la rédaction. M. Douris, dans une thèse d'agrégation présentée à la Faculté de Pharmacie de Paris, en 1914, a mis ces notions en lumière et, à mon instigation, les a reproduites dans un article du *Bulletin des Sciences pharmacologiques* (1). Je ne crois pas qu'il y ait eu, à l'époque, d'omissions importantes dans son travail trop peu connu.

Au contraire, la notion de carbone asymétrique, prise à la lettre, pourrait conduire à des erreurs. Ainsi, dans la formule du camphre (X), on pourrait dire que les atomes 1 et 4 sont asymé-



X. Camphre.

triquement substitués; il devrait y avoir 4 camphres, 2 droits et 2 gauches; cela n'est pas, parce que les positions du CH^3 en 1 et de H en 4 ne sont pas indépendantes l'une de l'autre; si l'on suppose que CH^3 soit au-dessus du plan du papier, H, par exemple, y sera aussi; et s'il passe en dessous, H y passera eu même temps, d'où une diminution de moitié du nombre des isomères (XI). J'ai insisté sur ce point à plusieurs reprises. C'est sous ce même aspect que, récemment, à la réunion de l'Institut International de Chimie



XI. Camphre.
XII. Ac. *cis*-camphorique.
XIII. Ac. trans-camphorique.

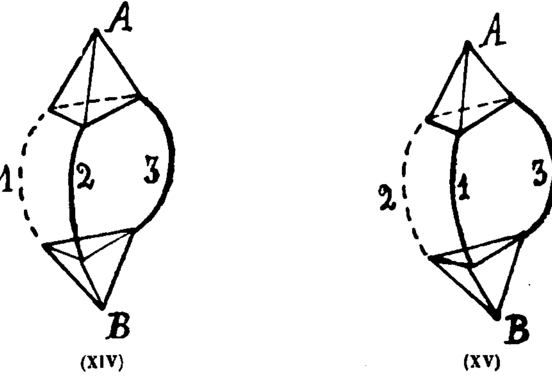
(1) R. Douris. États isomériques et polymériques des corps composés. Imp. Maretheux, Paris, 1914. — *Bull. Sc. pharmacol.* 1919, t. 26, p. 325, 374, 424.

Solvay (avril 1922), Sir William Pope présentait la même question : le signe d'un atome de carbone asymétrique détermine celui de l'autre dans les combinaisons de ce genre, dit-il.

Mais si l'on vient à couper la chaîne par transformation en acide camphorique, le camphre ci-dessus (XI) donnera un acide dit cis-camphorique (XII) dans lequel la permutation entre CO^2H et H sera devenue possible, ce qui engendrera un deuxième acide, trans-camphorique (XIII). Ici, l'interdépendance des positions de CH^3 et H n'existant plus, les 4 isomères sont possibles et d'ailleurs connus.

C'est sous cette forme que j'avais exposé la question en 1906, mais il est bien préférable de rejeter la notion de pont, en tant que chaîne jetée d'un bord à l'autre d'un anneau; aucun chaînon n'est un pont plus que l'autre.

En réalité, les trois chaînons divergent des CH ou des $C(CH^3)$ comme le feraient trois branches dirigées des centres des tétraèdres CH ou $C(CH^3)$ vers trois sommets; ils sont dans trois plans différents, comme le schématisent les fig. XIV et XV. Si, dans la



(XIV) (XV)

fig. XIV, les centres des carbones d'où partent les trois chaînons sont dans le plan du papier, ainsi que le chaînon 3 de droite, le chaînon 2 sera en avant et le chaînon 1, pointillé, en arrière. On peut supposer que ces trois chaînons sont dans trois plans faisant approximativement un angle de 120° entre eux. Il est aisé de se rendre compte des isoméries de semblables arrangements; par exemple, si les atomes de carbone portent des substitutions A et B identiques et si les chaînons 1.2.3 peuvent être coupés en deux parties égales par un plan médian, il n'y aura pas d'isomères; il n'y en aurait pas non plus, même avec A et B différents, si deux des chaînons étaient identiques ; mais même avec A et B différents et trois chaînons différents, il n'y aura que deux énantiomorphes (cas du camphre, de la fenchone, des pinènes, etc.).

Si l'un des chaînons apporte une dissymétrie propre, le nombre d'isomères double : cas des bornéols par rapport au camphre.

On devrait convenir, dans les configurations du pinène, du camphre, etc., d'indiquer en pointillé le chaînon situé en arrière ; il faut, en outre, s'imaginer les figures sous une forme perspective,

comme M. Tiffeneau l'a d'ailleurs déjà proposé avec juste raison (1). Daus divers ouvrages (2) ou mémoires, on rencontre également des formules de ce genre ; par exemple, on représente le bornéol par le schéma XVi :

CH^3 CHOH
C — CH^2
CH^3-C-CH^3
CH^2
CH — CH^2

(XVI)

On n'y explicite pas si le CH^3.C.CH^3 se trouve daus le plan général du pentagone, ou s'il se trouve en avant, comme cela devrait être si la ligne CH à C(CH^3) était une sorte de charnière de trois plans différents. Le nombre d'isomères reste d'ailleurs le même que dans la représentation réelle.

Si on interchange 2 chaînons, on passe d'une combinaison à son énantiomorphe et non pas à une combinaison identique ou chimiquement différente ; il suffit de placer XIV en avant de XV pour s'en rendre compte. On pourrait citer des auteurs qui ont supposé qu'il y avait des différences, par exemple, entre les formules XVII

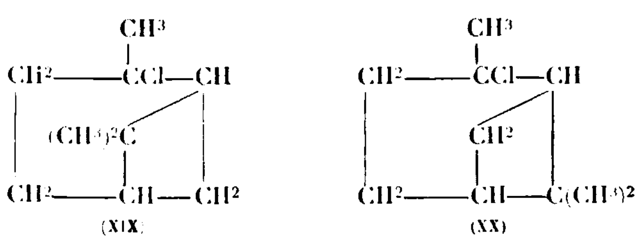
CH^2
C
CH CH^2
CH^2
$(CH^3)^2C$ CH^2
CH

XVII

CH^2
C
CH CH^2
$C(CH^3)^2$
CH^2 CH^2
CH

XVIII

et XVIII et disant que l'un des corps serait apte à donner du fenchol et l'autre, du bornéol. Comme les deux représentations figurent des énantiomorphes, les réactions doivent être identiques. Au contraire, un autre se permet d'écrire le produit d'addition de ClH à un pinène, tantôt selon XIX, tantôt selon XX :



(XIX) (XX)

(1) M. Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. 27, p. 459.
(2) F. W. Semmler, *Aetherische Oele*.

Strictement parlant, le second produit serait le résultat de l'addition de ClH à un pinène antipode du premier.

Si je m'appesantis sur ces détails, c'est pour montrer combien il serait désirable de convenir d'une représentation aussi uniforme que possible de toutes ces substances. En réalité, les difficultés typographiques jouent le rôle principal, dans le mode de représentation ; on va au plus commode, mais non au plus clair.

Quoi qu'il en soit, voici comment s'expriment les transformations des pinènes. Un acide XH se fiant sur la double liaison, soit du pinène α, soit du pinène β, se dispose de telle façon que le radical X se porte sur le carbone non hydrogéné ; on obtient un terme immédiat extrêmement apte aux réactions.

En 1854, Berthelot (1) avait déjà signalé qu'à — 30°, l'essence de térébenthine fournit d'abord un chlorhydrate liquide qui, sorti du mélange réfrigérant, ne tarde pas à s'échauffer spontanément jusque vers 40 à 50° en se transformant en chlorhydrate solide imprégné de liquide. Berthélot croyait que la première phase était une simple dissolution de l'acide chlorhydrique.

Les expériences de Berthelot ont été renouvelées par Aschan avec des matériaux rigoureusement secs en présence de 4 à 10 0/0 d'éther; le pinène et le nopinène absorbent le gaz chlorhydrique en donnant un même chlorhydrate duquel l'aniline régénère de l'α-pinène (2).

Ceci prouve qu'il y a un stade commun aux deux pinènes et, conséquemment, que les produits qui en dériveront seront identiques à leur tour, ce qui résulte bien des expériences que j'ai rapportées plus haut et, en particulier, de la transformation du nopinène en pinène ordinaire dans les réactions avec l'acide benzoïque et l'acide trichloracétique.

Le terme intermédiaire : pinène + XH :

CH^3 — C ; CH, CH^2 ; X ; CH^3-C-CH^3 ; CH^2, CH^2 ; CH

(XXI)

X — C ; CH, CH^2 ; CH^3 ; CH^3-C-CH^3 ; CH^2, CH^2 ; CH

(XXII)

est susceptible d'exister sous deux formes, suivant que X sera en arrière ou en avant de la chaîne -CH^2-CH^2- (*fig.* XXI et XXII) et l'on conçoit parfaitement que ces deux formes se produisent en quantités différentes, suivant la température, la nature de l'acide, la nature du carbure (pinène (α ou β), la présence de dissolvants, la proportion des substances réagissantes, etc.

(1) M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1854, t. 40, p. 5.

(2) O. Aschan, *Ch. Zent.*, 1921 (II), p. 629. (Le mémoire a paru en langue finlandaise en 1914). — Voir aussi H. Meerwein et K. van Emster, *D. ch. G.* 1922, t. 55, p. 2500.

C'est cette forme intermédiaire qui peut alors engendrer, soit des éthers de bornéols, soit des éthers de fenchols, soit des éthers de terpinols. Aschan a donné à l'égard de la transformation en bornéols et fenchols des explications très plausibles, basées sur des comparaisons que l'on peut faire entre les réactions des pinènes et celles du tétraméthyléthylène. Celui-ci fixe ClH en donnant un chlorure intermédiaire qui se change en chlorure secondaire par suite de la permutation de l'atome de chlore contre un méthyle (1) :

$$(CH^3)^2C{=}C(CH^3)^2 \xrightarrow{+\,ClH} (CH^3)^2CH{-}CCl(CH^3)^2 \longrightarrow CH^3{-}CHCl{-}C(CH^3)^3$$

Or, si dans le composé intermédiaire issu du pinène on suppose que le chlore permute, non avec un méthyle libre, mais avec un chaînon qui reste attaché à l'autre bout (sur le CH du bas), on aura un éther de bornéol (XXV) si c'est le chaînon $CH^3.C.CH^3$ qui permute, et un éther de fenchol (XXIII) si c'est le chaînon CH^2.

XXIII. Ether fenchylique. XXIV. Composé intermédiaire. XXV. Ether bornylique.

La transformation du composé intermédiaire en éther bornylique, suivant ces schémas, figure dans le *Lehrbuch der organ. Chemie* de V. Meyer et P. Jacobson (1re éd., 1902, t. **2** (I), p. 985) et elle y est présentée comme assimilable aux réactions pinacoliques. Je suis porté à croire que MM. Blaise et Blanc furent les premiers à utiliser, dans la série terpénique, les transpositions, si remarquables, des dérivés de la pinacone, à propos du passage du bornéol au camphène (voir plus bas).

Le dérivé fenchylique découle des formules, tout aussi bien que

(1) O. Aschan, *Ann. der Chem.*, 1912, *t.* **387**, p. 1. Il m'a été impossible de trouver le mémoire où cette réaction est affirmée pour la première fois. Peut-être est-elle simplement déduite des expériences de M. Delacre qui a démontré l'identité de l'éther chlorhydrique de l'alcool pinacolique $(CH^3)^3.C.CHOH.CH^3$ et des produits de fixation de ClH sur le tétraméthyléthylène $(CH^3)^2C:(CH^3)^2$ et l'isopropylméthyléthylène $(CH^3)^2CH.C{<}^{CH^2}_{CH^3}$.

le dérivé bornylique. Il est vraisemblable que leurs proportions respectives dépendent elles-mêmes de la proportion des deux stéréoisomères intermédiaires, dont un seul a été représenté ci-dessus; que, par exemple, celui qui a son X en arrière doit, d'après la figure ci-dessus, plutôt engendrer un dérivé fenchylique et, si cet X est en avant, un dérivé bornylique. De plus, comme on obtient à la fois des dérivés bornyliques et isobornyliques, il faut admettre qu'une fois lié au CH pour former CHX, le radical X peut à son tour se trouver soit du côté du chaînon $C(CH^3)^2$, soit du côté du chaînon $.CH^2.CH^2$. On peut aussi supposer qu'il ne se produit d'abord que le dérivé isobornylique qui s'isomérise en éther de bornéol plus stable (1); d'ailleurs, le camphène dont on constate la présence proviendrait, d'après Bouchardat, de la destruction de l'éther isobornylique avec régénération de l'acide. On conçoit aussi deux sortes de dérivés fenchyliques; jusqu'ici on n'en a signalé que d'une espèce et il semble que sa quantité soit toujours moindre que l'ensemble des éthers bornyliques et isobornyliques.

La formation des éthers de terpinéol est un peu différente. Ici, le chlore se porte directement sur le chaînon $CH^3.C.CH^3$ avec rupture de la liaison CH du haut, ce qui conduit à la formule XXVI :

XXVI. Ether de terpinéol. XXVII. Limonène.

Le limonène (XXVII) provient alors tout simplement du départ de XH dans le chaînon $CH^3.CX.CH^3$ qui se change en $CH^3.C{=}CH^2$. L'activité optique très forte du limonène obtenu montre même que ce chaînon reste du même côté des deux autres tronçons. S'il est accompagné de dipentène, cela ne prouve pas qu'il s'est racémisé, mais plus vraisemblablement que ce dipentène résulte de la perte de 2XH dans un diéther qui est un inactif par nature et perd indifféremment le XH du groupement $CH^3.CX\lt{}^{CH^2-}_{CH^2-}$, soit à droite, soit à gauche.

Sur un autre mode de représentation.

Les représentations précédentes suffisent très bien quand il s'agit des transformations des pinènes en bornéols, fenchols, terpinéols,

(1) H. Meerwein et K. van Emster *(loc. cit.)*.

mais elles sont plus confuses lorsqu'on veut représenter la transformation d'un bornéol ou d'un éther de bornéol en camphène (voir *fig.* XXVIII et XXX). On écrit, par exemple, que l'eau HO.H ou XH qui part emprunte son hydrogène au méthyle, avec soudure de CH privé de X ou de OH au CH^2 d'en face, lequel rompt sa liaison d'avec le $C.CH^3$ devenu $C{=}CH^2$ (XXIX) :

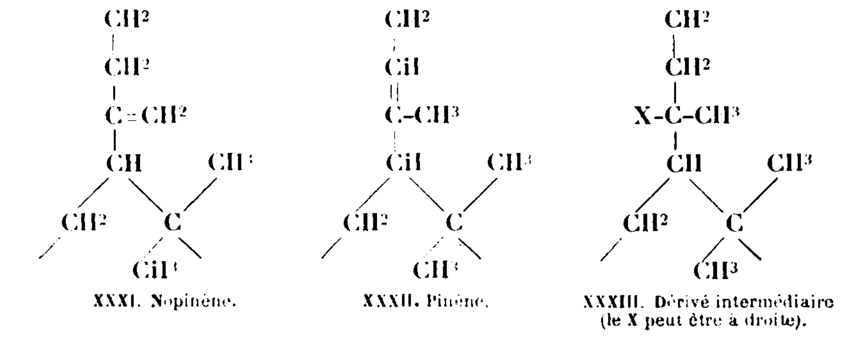
```
            CH³                                  CH²
            |                                    ||
            C                                    C
          /  |  \                              / |
     CHX/    |    \CH²                    CH/ ———+——— CH²
        |  CH³-C-CH³ |        ->            |  CH³-C-CH³ |
     CH²\    |    /CH²                   CH²\    |    /CH²
          \  |  /                              \ |  /
            CH                                   CH
          (XXVIII)                             (XXIX)

                         CH
                       /  |  \
            CH²=C/       |      \CH²
      ou         |       CH²      |
          (CH²)²C\       |      /CH²
                       \  |  /
                         CH
```

XXX. Camphène.

La dernière formule s'obtient en déployant la seconde avec les deux CH comme charnière.

En imaginant que le CH du haut ou le $C.CH^3$ des diverses formules soit le point de départ de trois branches que réunit le CH du bas (qui est permanent) et en projetant les trois branches déployées avec abstraction de CH du bas qui ne figure pas, on aura des formules telles que les suivantes :



XXXI. Nopinène. XXXII. Pinène. XXXIII. Dérivé intermédiaire (le X peut être à droite).

On voit très aisément que si X permute avec le chaînon CH^3-C-CH^3, on a la *fig.* XXXIV qui est celle d'un éther de bornéol et

s'il permute avec CH^2 on a la *fig.* XXXV qui est celle d'un éther de fenchol :

```
          CH2                              CH2
          |                                |
          CH2                              CH2
          |                                |
          C-CH3    CH3                     C-CH3
         /    \    /                      /     \
      CHX      C                       CH2      CHX   CH3
      /       / \                      /           \  /
   CH2     CH3                                      C
   /                                               / \
                                                CH3

        (XXXIV)                           (XXXV)
```

Les deux réactions sont essentiellement comparables. Suivant le côté où se trouve le radical on peut même supposer qu'une réaction se fasse plutôt que l'autre.

La formation du camphène à partir du bornéol bénéficie de cette représentation. A un détail près, elle est comme l'ont indiqué MM. Blaise et Blanc (1) assimilable au passage de l'alcool pinacoolique (ou de ses éthers haloïdes) au tétraméthyléthylène. On peut formuler celle-ci :

```
                                                         CH3
                                                         |
                                                         C
         CH3              CH3                      ↗   /  \\   CH3
         |                |                      /   CH3   C<
        C-CH3             CH      CH3           /             CH3
       /  ↗  \     →     /   \   /
   CHOH       CH3     CH3     C                           CH3
   /                         / \                \         |
 CH3                       HO   CH3              \        CH
                                                  ↘     /    \    CH2
                                                      CH3     C<
                                                                  CH3
```

C'est-à-dire que l'oxhydrile (ou l'halogène) tend à passer sur le carbone non hydrogéné, mais celui-ci, surchargé d'un oxhydrile, perd un CH^3 qui va prendre la place de cet oxhydrile. Le nouvel alcool tertiaire, perdant de l'eau, se transforme, pour la majeure partie en tétraméthyléthylène, mais pas exclusivement ; il est accompagné d'un peu de méthylisopropyléthylène (2). Dans notre représentation, le bornéol aurait la projection XXXVI.

En subissant une migration d'oxhydrile exactement semblable à celle de l'alcool pinacolique, il se transforme en hydrate de camphène XXXVII. Celui-ci perd son eau, non suivant le type tétraméthyléthylène, mais suivant le type méthylisopropyléthylène. On

(1) E. Blaise et G. Blanc, *Bull. Soc. Chim.*, 1900 [3], t. **23**, p. 164.

(2) L. Henry, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 552. — Voir surtout M. Delacre, Recherches sur la notion de l'individualité chimique. Lib. Lamertin, Bruxelles.

a XXXIX et non XL.

CH^2 — CH^2 — $C{-}CH^3$ — CHOH — $C(CH^3)^2$ — CH^2 → CH^2 — CH^2 — CH — CH^2 — C — CH^3 — HO — $C(CH^3)^2$ → CH^2 — CH^2 — CH — CH^2 — C — CH^2 — $C(CH^3)^2$

XXXVI. Bornéol. XXXVII. Hydrate de camphène. XXXVIII. Camphène

CH — CH^2 — $C{=}CH^2$ — CH^2 — CH^2 — $C(CH^3)^2$ — CH (XXXIX). et non C — CH^2 — $C{-}CH^3$ — CH^2 — CH^2 — $C(CH^3)^2$ — CH (XL).

Il serait aisé de se rendre compte que la dernière formule exigerait pour le carbone du haut une disposltion toute particulière, mais cependant pas impossible; jusqu'ici l'expérience n'a permis de caractériser que le camphène. Quoi qu'il en soit, on voit que le passage du bornéol au camphène résulte, après la migration de l'oxhydrile, de glissements des chaînons qui se raccrochent, au plus près, par les valences devenues libres et que la représentation du phénomène se calque exactement jusque-là sur une migration rétropinacolique.

Il est évident que le passage inverse se concevrait avec la même facilité par une migration pinacolique d'un hydrate de camphène (ou d'un éther correspondant). Ex. :

CH^3 — CH — Cl — CH^3 — CH^3 — C — CH^3 → CH^3 — $C{-}CH^3$ — CHCl — CH^3 — CH^3

CH^2 — CH^2 — CH — Cl — CH^3 — CH^2 — C — $C(CH^3)^2$ → CH^2 — CH^2 — $C{-}CH^3$ — CHCl — $C(CH^3)^2$ — CH^2

Les transformations sont essentiellement comparables. Les décompositions de l'alcool ou des éthers fenchyliques sont plus complexes. Toutefois le passage à l'un des fenchènes se calque sur celui des dérivés bornyliques au camphène.

CH^2 — CH^2 — $C\text{-}CH^3$; CH^2 ; XCH — $C(CH^3)^2$ → CH^2 — CH^2 — CH ; $CH^3\text{-}CX$ — CH^2 ; $C(CH^3)^2$ →

CH^2 — CH^2 — CH ; $CH^2{=}C$ — CH^2 ; $C(CH^3)^2$ ou CH ; $CH^2{=}C$; CH^2 ; $C(CH^3)^2$; CH^2 ; CH^2 ; CH

Pour les autres fenchènes, il faut admettre un stade tricyclique intermédiaire, comme l'a proposé Aschan (1).

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 157. — Étude sur les alcaloïdes de la fève de Calabar (XIII) Formes tautomères de l'ésérine ; dérivés nitrosés et benzoylés, par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(25.7.1924.)

Résumant les principales données acquises, nous proposions, dans un travail précédent (2), quelques schémas de constitution possible pour l'ésérine; nous retenions surtout l'existence de 3 noyaux: 1° un noyau benzènique, porteur du groupe phénolique uréthanisé dans l'ésérine, libre dans l'éséroline; 2° un noyau pyrrolique N-méthylé et vraisemblablement dihydré et 3° un noyau hétérocyclique hydré, basique, N-méthylé également.

Les formules qui nous paraissaient les plus vraisemblables comportaient une double liaison dans le noyau pyrrolique, rendant compte de la propriété que nous avons reconnue à l'ésérine et à tous ses dérivés, d'être facilement hydrogénés par Zn + HCl et de se convertir par cette réduction en composés beaucoup plus

(1) O. Aschan, *Ann. der Chem.*, 1912, t. 387, p. 1.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 1117.

basiques. Laissaut une indétermination quant à la position de l'azote du noyau basique par rapport au noyau pyrrolique, nous proposions les schémas A et B.

OR CH C CH C NCH³ — CH² CH² CH² NCH³

A

OR CH C CH C NCH³ — CH² CH² CH² CH²

B

Mais une étude plus approfondie des produits d'hydrogénation de la série ésérinique est venue modifier sur ce point notre conception première.

Tout un faisceau d'arguments et d'expériences nouvelles nous oblige en effet à rejeter l'hypothèse de l'existence même d'une double liaison facilement hydrogénable, et nous oriente vers une formule de constitution de l'ésérine qui nous semble actuellement beaucoup plus adéquate aux faits expérimentaux.

En effet, l'hydroésériméthine que nous avions préparée par réduction de l'iodométhylate d'ésérine, est incontestablement une base tertiaire ouverte ; la mesure du volume de l'hydrogène absorbé au cours de cette réduction a toujours correspondu à H^2. Or une molécule d'hydrogène étant nécessaire à la seule ouverture du noyau hétérocyclique, il s'en suit que nous n'avons pas hydrogéné simultanément de double liaison, pyrrolique ou autre.

C R N I CH³ CH³ + H² = CH R NH CH³ CH³

Comme, d'autre part, cette hydroésériméthine se comporte comme une base saturée, n'additionnant plus d'hydrogène, ni par réduction seule ni par le Pd colloïdal, la présence d'une double liaison pyrrolique dans ce composé, et par suite dans tous les dérivés de l'ésérine, se trouvait infirmée.

Pour concilier cette donnée avec nos résultats déjà acquis, nous nous trouvions amenés à remanier nos schémas A et B, en déplaçant la double liaison pyrrolique de la charnière pyrrohydropyridique à la charnière pyrrobenzénique.

OR I CH CH NCH³ — CH² CH² CH² NCH³

Nous adopterons provisoirement cette formule qui nous rendra compte de toute une série de réactions inexplicables autrement.

Il résulte, en effet, de nos nombreux essais d'hydrogénation :

1° Que, dans nos conditions d'expérience, tant par voie catalytique, en présence de noir de palladium ou de Pd colloïdal, en milieu acide ou en milieu neutre, que par H naissant *on n'arrive jamais à fixer sur aucun de nos dérivés plus d'une molécule d'hydrogène;*

2° *Que les bases à noyau hétérocyclique fermé*, ésérine, éséroline, éséréthol, *ne se réduisent qu'en milieu acide;* en milieu neutre on ne constate aucun phénomène de réduction, pas plus par l'amalgame de Na que par catalyse en présence de noir de palladium;

3° Que, par contre, *les sels quaternaires de ces mêmes bases subissent avec la plus grande facilité une réaction analogue à celle d'Emde.* En milieu acide comme en milieu neutre, par H naissant, ou par catalyse, on obtient les sels des bases méthines à chaîne ouverte.

Comme d'autre part on peut arriver à ces mêmes méthines, ou plutôt à leur iodométhylate, en passant par les dérivés hydrogénés de l'ésérine, une conclusion s'imposait : ce que nous avions pris pour une hydrogénation d'une double liaison était un phénomène de réduction accompagné de décyclisation du noyau au niveau de l'azote.

La réduction de l'ésérine, de l'éséroline et de l'éséréthol devait donc consister en l'ouverture du chaînon C–N– avec formation d'une base secondaire :

L'étude de l'iodométhylation de ces composés hydrogénés a pleinement confirmé cette interprétation.

Lorsqu'on traite, en effet, l'hydroéséréthol par une molécule de CH^3I, on constate qu'au lieu d'obtenir un iodométhylate d'hydroéséréthol :

c'est-à-dire un sel quaternaire d'un azote cyclique, on retrouve, dans le produit final de la réaction, la moitié de la base primitive sous forme d'iodhydrate, tandis que l'autre moitié est presque uni-

quement constituée par l'iodométhylate d'hydroésérétholméthlne (F. 140).

Par conséquent ce dérivé hydrogéné se comporte absolument comme les bases secondaires qui donnent à l'iodométhylation parties égales de base primitive et de base quaternaire, à l'exclusion presque complète de base tertiaire :

$$2\,RNHCH^3 + 2\,CH^3I = RN(CH^3)^3I + RNHCH^3HI.$$

Le phénomène se complique encore ici d'un processus de réoxydation partielle de la base hydrogénée en éséréthol, d'où la présence de ce dernier, et par suite de la méthine d'éséréthol, sous forme d'iodhydrate, et enfin d'iodométhylate.

Ainsi donc l'hydroéséréthol se révélait à l'iodométhylation comme une base secondaire ; il en était d'ailleurs identiquement de même de l'hydroésérine qui, traitée par une molécule de CH^3I, donnait un mélange d'iodhydrate d'hydroésérine et d'iodométhylate d'hydroésériméthine. L'hydrogénation a nécessairement dû porter sur la liaison rattachant l'azote basique à un carbone, et vraisemblablement à un carbone secondaire ou tertiaire, ce qui nous fait rejeter la formule :

CH³ — CH — CH² — NCH³ — CH² — CH — NCH³

proposée, on s'en souvient, par Straus en 1913, et que nous avions déjà écartés précédemment.

Une autre preuve allait nous être apportée par l'identité des produits ultimes d'iodométhylations. Si notre nouvelle hypothèse était exacte nous devions pouvoir, en effet, arriver au même composé, soit en partant de l'ésérine, en l'hydrogénant, et en iodométhylant le dérivé hydré, soit en partant de l'iodométhylate d'ésérine et en le réduisant ensuite.

Autrement dit hydrogéner d'abord, et par ce fait ouvrir le cycle basique, et iodométhyler ensuite, ou méthyler d'abord et ouvrir secondairement le cycle par réduction devait amener à la même hydroésériméthine, suivant le schéma :

CH² CH CH² CH² CH NCH³ NCH³ → + H² → CH² CH CH² CH² CH² NCH³ NHCH³ → + CH³I →

→ + CH³I → CH² CH CH² CH² CH NCH³ N(CH³)²I → + H² →

CH² CH CH² CH² CH² NCH³ N(CH³)² HI

Mais, nous venons de le voir, l'iodométhylation de l'hydroésérine dépasse le stade tertiaire d'hydroésériméthine et aboutit directement à l'iodométhylate de la base quaternaire. De même l'hydroéséréthol nous conduit à l'iodométhylate d'hydroéséréthohnéthine. Dans le cas de l'éséréthol nous pouvions constater l'identité des iodométhylates finaux, quelle que fût la voie qui nous y conduisait.

Mais auparavant nous devons nous demander comment nous allons maintenant pouvoir expliquer la réduction de l'éséréthoInméthine, base à cycle déjà ouvert, ou celle de son iodométhylate ?

L'éséréthoIméthine se réduit facilement, comme l'un de nous l'a déjà montré il y a plusieurs années, en hydroéséréthoIméthine, par fixation d'une molécule d'hydrogène. On pouvait se demander, en ce temps, si cette réduction ne portait pas sur une double liaison de nature éthylénique, créée dans la base *des* par ouverture dn noyau. L'augmentation très nette de basicité du dérivé hydré nous avait fait écarter cette hypothèse : depuis lors nous démontrions que l'éséréthoIméthine n'était pas une base *des*, mais une *pseudo-base* aldolique et ne possédait, du fait de l'ouverture du noyau hétérocyclique, aucune double liaison supplémentaire. Il semblait donc bien que la réduction de l'éséréthoInéthine dût s'opérer sur le même groupement que celle de l'ésérine.

Maintenant que nous supposons que la réduction de l'ésérine consiste en une ouverture, comment expliquer la réduction de la méthine ? En approfondissant le mécanisme de cette réduction nous nous aperçûmes qu'en réalité, en l'opérant en milieu acide, nous n'étions plus en présence de l'éséréthoIméthine, base ouverte, mais bien du chlorométhylate d'éséréthol, cycle fermé qui subissait, tout comme le sel quaternaire d'ésérine, une réduction-ouverture d'Emde :

Eséréthoiméthine.

Cependant nous avons constaté que la réduction de l'éséréthoIméthine base, en milieu alcalin, a pu être très facilement réalisée par H et le noir de palladium. L'absorption d'hydrogène s'arrête à une molécule et on obtient la même hydroéséréthoIméthine que par réduction acide. (L'identification de toutes ces bases, huileuses

pour la plupart, fut facilitée par la cristallisation de leurs chlorozincates de formule générale ($B\ 2HCl + ZnCl^2$), peu solubles dans l'eau et l'alcool, et de point de fusion très net).

Après cette constatation nous ne pouvions plus invoquer le mécanisme d'une ouverture secondaire, et force nous était de conclure à la réduction du groupement CHOH de la pseudobase, en CH^2.

Eséréthol méthine. $+ H^2 \longrightarrow$ Hydroéséréthol méthine. $+ H^2O$

L'analyse du dérivé hydré corroborant la disparition de l'OH confirmait d'ailleurs cette manière de voir.

L'iodométhylate d'éséréthol méthine se prêtait mieux encore à cette démonstration, car le groupement CH^3I y stabilise l'azote basique et empêche le cycle de se refermer. Et cependant, là aussi, la réduction s'opère très aisément, en milieu acide (par Zn + HCl) comme en milieu neutre par catalyse, en fournissant l'iodométhylate de la base hydrée (F. 140°).

Iodométhylate d'éséréthol méthine, p. f. 130°. Chlorozincate 207°, p. f. 140°. $+ H^2 \longrightarrow$ Iodométhylate d'hydroéséréthol méthine, p. f. 140°. Clorozincate, p. f. 263°. $+ H^2O$

C'est cet iodométhylate (P. F. 140) que nous avons pu obtenir par trois processus différents :

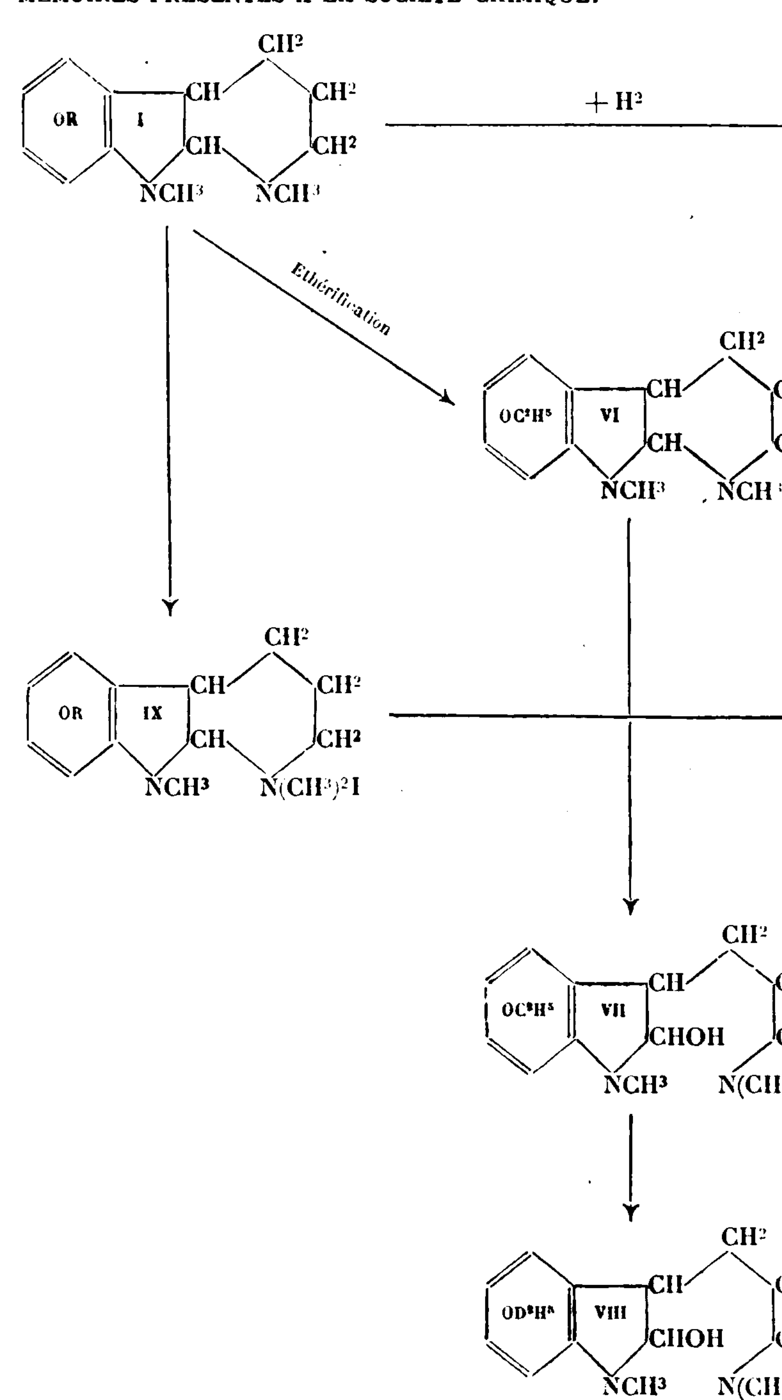
1° par réduction de l'ésérine (I) en hydroésérine (II), éthérification en hydroéséréthol (III) et méthylation ultime en iodométhylate d'hydroéséréthol méthine (V);

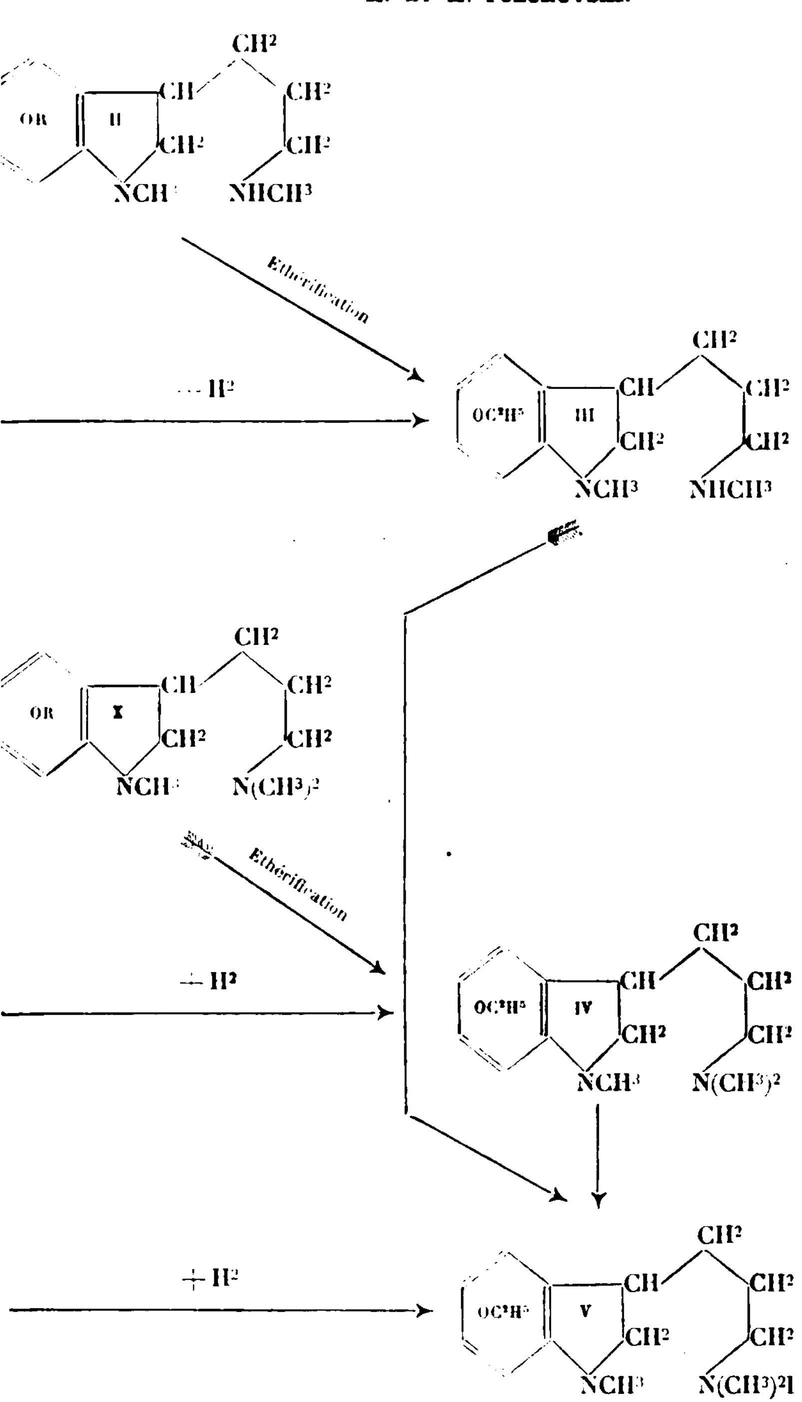
2° Par éthérification de l'ésérine (I) en éséréthol (VI), iodométhylation et transformation en éséréthol méthine (VII), puis en iodométhylate d'éséréthol méthine (VIII) et finalement réduction de celui-ci en iodométhylate d'hydroéséréthol méthine (V).

3° Par iodométhylation de l'ésérine (I) réduction de cette base quaternaire (IX) en hydroésériméthine (X), éthérification en hydroéséréthol méthine (IV), puis iodométhylation de cette dernière.

Nous avons même complété ces identifications en passant de l'éséréthol méthine (VII) à l'iodométhylate d'hydroéséréthol méthine (V) par l'intermédiaire de l'hydroéséréthol méthine (IV). (Voir les schémas, pages 1498 et 1499.)

Ainsi notre nouvelle formule de l'ésérine et de ses dérivés hydrés trouve-t-elle sa confirmation expérimentale dans l'étude de ces produits d'iodométhylation. Elle se trouve également étayée par de


CH²
OR
I
CH
CH²
CH
CH²
NCH³
NCH³
+ H²
Éthérification
CH²
OC²H⁵
VI
CH
CH
NCH³
NCH³
CH²
OR
IX
CH
CH²
CH
CH²
NCH³
N(CH³)²I
CH²
OC²H⁵
VII
CH
CHOH
NCH³
CH²
OD²H⁵
VIII
CH
CHOH
NCH³


CH²
CH
CH²
OR
II
CH²
CH²
NCH³
NHCH³
Éthérification
— H²
CH²
CH
CH²
OC²H⁵
III
CH²
CH²
NCH³
NHCH³
CH²
CH
CH²
OR
X
CH²
CH²
NCH³
N(CH³)²
Éthérification
+ H²
CH²
CH
CH²
OC²H⁵
IV
CH²
CH²
NCH³
N(CH³)²
+ H²
CH²
CH
CH²
OC²H⁵
V
CH²
CH²
NCH³
N(CH³)²I

nombreuses analogies qui aident à la situer au milieu des autres alcaloïdes. La réduction du chaînon CHOH en CH^2 n'est-elle pas toute semblable à la réduction de la cotarnine en hydrocotarnine, de l'hydrastinine en hydrohydrastinine, de la berbérine en hydroberbérine ? Cette analogie pourra être poussée encore plus loin si nous arrivons à démontrer qu'à l'instar de l'oxycotarnine, oxyhydrastinine et oxyberbérine, nos dérivés pseudogénésériniques (1), possèdent le groupement CO à la place de CHOH.

Hydroéséréthplméthine. $\xrightarrow{+ H^2}$ Eséréthplméthine.

$\xrightarrow{+ O}$ ψ-Génésérétholméthine.

L'iodométhylation de l'hydroéséréthol conduisant au même composé que la réduction de l'iodométhylate d'éséréthplméthine, il était intéressant de poursuivre le parallélisme entre les corps de la série ésérinique et leurs dérivés hydrés, jusqu'aux produits terminaux de la dégradation de Hofmann.

Rappelons : 1° que la méthylation ultime de l'éséréthol fournit après arrachement de la triméthylamine un dérivé partiellement désazoté, fondant à 48° neutre au tournesol, et ne donnant pas de sels, que nous avons appelé éthésérolène (2);

2° Que la réduction de ce composé, en milieu acide, par Zn + HCl fut déjà décrite par nous, et nous avait amenés à un composé huileux, l'hydroéthésérolène (3). Ici encore, comme dans toute la série ésérinique, la réduction accroît notablement la basicité, et l'hydroéthésérolène, quoique neutre au tournesol, est alcalin à l'hélianthine (4), se dissout facilement dans les acides dilués, en donnant des sels stables, et notamment un chlorhydrate bien cristallisé, f. à 177°.

Cet accroissement notable de la basicité nous avait déjà fait présumer que l'hydrogénation portait dans l'éthésérolène sur le même groupement que celui que nous avions hydrogéné tout le long de notre série de dérivés de l'ésérine (en particulier dans l'éséréthplméthine et dans l'iodométhylate d'éséréthplméthine), et non

(1) *Bull. Soc. chim.*, (4), t. **19**, p. 335.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. **19**, p. 335.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 970.
(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1120.

pas, comme il semblait naturel de le supposer à *priori*, sur une double liaison créée par l'arrachement de la triméthylamine.

$$\text{(VIII)}\ OC^2H^5 \ldots CH(CHOH)NCH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - N(CH^3)^3I \longrightarrow \text{(XI)}\ OC^2H^5 \ldots CH(CHOH)NCH^3 - CH^2 - CH = CH^2$$

L'analyse qui pour l'éthésérolène indiquait $C^{14}H^{19}O^2N$ donnait pour le chlorhydrate de hydroéthésérolène un poids moléculaire correspondant à $C^{14}H^{19}ON$ pour la base hydrée, c'est-à-dire à un O en moins, confirmant bien la réduction d'un groupement oxhydrilé.

Mais à cette façon de voir nous avons pu apporter une preuve beaucoup plus convaincante encore.

Nous sommes arrivés en effet à ce même hydroéthésérolène par la désintégration de l'iodométhylate d'hydroésérétholméthine. Cet iodométhylate, au contact de la soude concentrée, se décompose très lentement à chaud en plusieurs produits volatils que nous sommes parvenus à séparer et à caractériser : triméthylamine, hydroésérétholméthine et hydroéthésérolène, ce qui témoigne d'une désintégration en deux sens différents :

1° Régénération de la base tertiaire ;

$$(C^{14}H^{20}NO)N(CH^3)^3I \longrightarrow (C^{14}H^{20}NO)N(CH^3)^2 + CH^3I$$

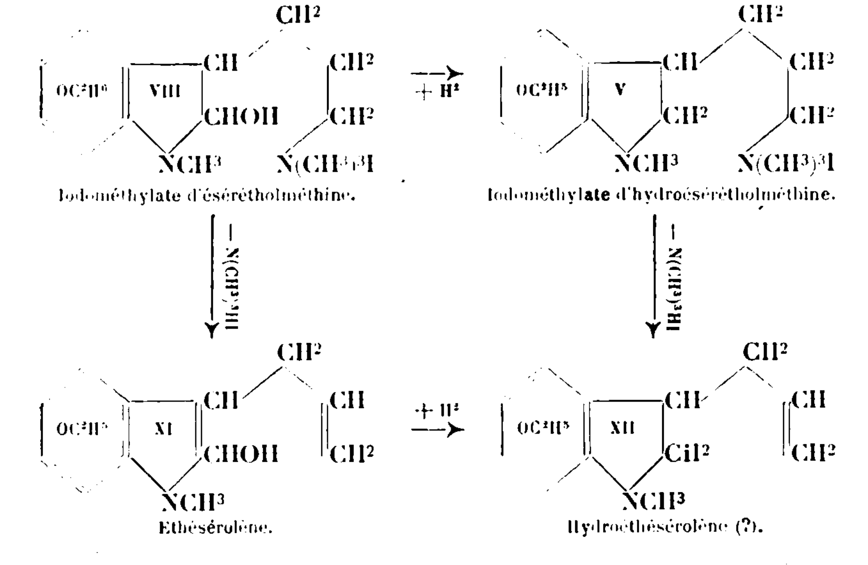
Iodométhylate d'hydroésérétholméthine. Hydroésérétholméthine.

2° Décomposition suivant la dégradation type de Hoffmann :

$$(C^{14}H^{20}NO)N(CH^3)^3I \longleftarrow C^{14}H^{19}NO + N(CH^3)HI$$

Hydroéthésérolène.

Ce dernier processus nous donne donc bien la confirmation cherchée et le tableau ci-dessous :



Iodométhylate d'ésérétholméthine. Iodométhylate d'hydroésérétholméthine.

Ethésérolène. Hydroéthésérolène (?).

met indiscutablement en évidence le fait que l'hydrogénation n'a pu porter sur une double liaison créée au cours de la désintégration. Cette double liaison devait donc subsister encore, aussi bien dans l'éthésérolène que dans son dérivé hydré, et nous avons cherché à la réduire à son tour.

La réduction de l'éthésérolène, par voie catalytique, en présence de palladium colloïdal, ou de noir de palladium, s'effectue avec la plus grande facilité, en milieu neutre ou acide, mais s'arrête à l'hydroéthésérolène, après absorption d'une seule molécule d'hydrogène. La mesure de l'hydrogène fixé dans la réduction acide par Zn + HCl correspondait également à une seule molécule.

Le départ de $N(CH^3)^3$ ne semble donc pas avoir créé dans ces composés de double liaison facilement hydrogénable. Ce fait est d'autant moins explicable que l'hydrogénation de l'éthésérolène a dû nécessairement porter sur le même groupement carboné que la réduction de l'iodométhylate d'éséréthobnéthine.

Il est possible que par une réduction plus énergique on arrive à fixer une nouvelle molécule d'hydrogène, sinon on en sera réduit à émettre l'hypothèse de l'absence complète de double liaison dans l'hydroéthésérolène et à supposer pour ce corps la formule suivante :

que l'on pourrait faire dériver de l'iodométhylate d'hydroéséréthoImétbine par le mécanisme représenté dans les chéma ci-dessous :

l'arrachement s'effectuant avec prélèvement de l'H du carbone ε au lieu du carbone β comme d'habitude.

D'autre part rien ne nous autorise même encore à admettre indubitablement l'existence d'un groupement CHOH dans l'éthésérolène ; au contraire, les considérations que nous allons exposer la mettent plutôt fortement en doute.

La présence d'un oxhydrile dans l'éséréthoImétbine a été mise en lumière par l'analyse d'une part, et par l'éthérification en alcoolate d'autre part (1). Les incertitudes que nous avions laissées subsister

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1126.

dans notre dernière note sur les diiodométhylates quant à la constitution exacte des composés obtenus au cours de la méthylation ultime de l'ésérine en présence de $NaOC^2H^5$, nous ont incités à reprendre l'étude de l'ésérétholméthine et de son dérivé alcoylé.

L'ésérétholméthine (F. 87°) traitée par Na en milieu éthéré anhydre fournit un volumineux précipité amorphe d'un sel sodique qui, par l'eau, se décompose en NaOH et en méthine primitive. Le caractère de l'oxhydrile de la méthine est ainsi, on ne peut mieux, mis en évidence par ce dérivé sodique (XIII) :

CH^2 ; CH ; CH^2 ; OC^2H^5 ; XIII ; $CHONa$; CH^2 ; NCH^3 ; $N(CH^3)^2$

Quant à l'alcoolate, obtenu par l'action de $NaOC^2H^5$ sur la méthine dissoute dans l'alcool absolu, nous l'avons transformé par HCl en chlorométhylate et nous avons déterminé la perte de poids qui résultait de cette opération. Nous l'avons trouvée conforme à l'équation :

$$C^{16}H^{24}ON^2OC^2H^5 + HCl = C^{16}H^{24}ON^2Cl + C^2H^5OH$$

Nous avons pu, en outre, caractériser et déceler l'alcool formé, ce qui confirme indiscutablement la nature et la formule de ce composé.

Or cet alcoolate, traité par 2 molécules de CH^3I dans l'alcool absolu, donne un dioodométhylate F. à 207° que nous avons identifié avec celui qu'on obtient par l'action de CH^3I en excès sur l'éséréthol en présence de $NaOC^2H^5$ (1).

La constitution de ce composé comme iodométhylate d'un alcoolate se trouve ainsi pleinement élucidée et correspond bien à la formule (XIV).

CH^2 ; CH ; CH^2 ; OC^2H^5 ; $CHOC^2H^5$; CH^2 ; NCH^3 ; $N(CH^3)^2$ $+ 2CH^3I =$

CH^2 ; CH ; CH^2 ; OC^2H^5 ; XIV ; $CHOC^2H^5$; CH^2 ; NCH^3 ICH^3 ; $N(CH^3)^3I$

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 977.

La stabilité du groupement OC^2H^5 dans ces iodométhylates, contrastant avec la facilité que l'on constate chez l'alcoolate lui-même à perdre son alcool, doit provenir du blocage des azotes par les CH^3I, propriété bien connue déjà pour l'alcoolate de la cotarnine.

Les diiodométhylates des dérivés hydrés de l'ésérine ne possédant plus de groupe OH ni par suite d'alcoolate doivent donc correspondre simplement à une formule du type XV.

CH² — CH — CH² — CH² — CH² — N(CH³)³I ; OR ; XV ; NCH³ ICH³

L'analogie de constitution de l'ésérétholméthine et de son alcoolate avec les dérivés de la cotarnine se poursuit encore dans l'action de l'acide cyanhydrique. En traitant un sel neutre de la méthine par KCN on obtient une cyanoésérétholméthine dans laquelle le groupement CN est fixé au carbone à la place même de l'oxhydrile de la méthine (XVI).

CH² — CH — CH² — CH² — CH-CN — N(CH³)² ; OC^2H^5 ; XVI ; NCH³

Or, si maintenant l'on cherche à mettre en évidence un groupement OH dans l'éthésérolène, on se heurte à des réactions nettement négatives. L'éthésérolène ne donne ni alcoolate ni sel sodique, ni à *fortiori* de dérivé cyané. Seule l'analyse conduisant à une formule en $C^{14}H^{19}O^2N$ semblerait l'indiquer. Mais, en rapprochant nos résultats négatifs de la manière dont l'éthésérolène se comporte à la réduction, nous nous sommes demandés, si ce corps, qui subissait, au cours de l'hydrogénation catalytique, une simple réduction d'un groupement oxygéné, possédait réellement une double liaison au niveau du carbone d'arrachement de la triméthylamine, et si nous ne pouvions pas invoquer ici un mécanisme analogue à celui de la formation du thébénol.

CH² — CH — CH² — CHO H — CH² — I(NCH³)³ ; OC^2H^5 ; NCH³ → CH² — CH — CH² — CH — CH² — O ; OC^2H^5 ; XI *bis* ; NCH³

Ethésérolène.

Ce rapprochement entre les alcaloïdes que nous étudions ici et les dérivés de la thébaine n'est pas le seul qui s'impose à nous. Il y a en effet une grande analogie entre la formation facile de base secondaire telles que la thébénine, ou mieux encore la phényltétrahydrothébaimine, et l'obtention de nos bases secondaires, hydroésérine, hydroéséréthol, par réduction, ou même, comme nous allons le montrer plus loin, par simple transposition tautomérique.

Il résulte déjà des considérations que nous venons de développer, que toutes les réactions que nous avons eues à élucider dans ce travail, avaient leur siège sur le même groupement fonctionnel, au niveau du carbone pyrrolique que nous avons situé en α des deux groupements méthylaminés :

|
CH

NCH^3 NCH^3

C'est sur l'alcool secondaire greffé sur ce carbone que porte la réduction de l'éséréthol méthine et de son iodométhylate, sur lui aussi que directement ou indirectement porte l'hydrogénation de l'éthésérolène, c'est aussi nécessairement au niveau de ce même carbone qu'a lieu l'ouverture du cycle lors de la réduction de l'iodométhylate d'ésérine ou d'éséréthol en hydroésériméthine ou hydroéséréthol méthine, et forcément encore l'ouverture de l'ésérine elle-même lors de son hydrogénation en hydroésérine, base secondaire.

Or, si l'ouverture d'un noyau hétérocyclique par l'hydrogénation est, comme l'a montré Emde, une réaction assez fréquente et explicable pour un azote pentavalent (dans les sels ammoniums quaternaires), on ne comprend pas aisément une pareille réaction pour un cycle à azote trivalent, comme celui de l'ésérine. Le seul exemple d'une semblable réduction-ouverture est, à notre connaissance, celle que Freund et Speyer signalent pour la phényldihydrothébaine en phényltétrahydrothébaimine :

H^3CO — HO — CH^2 — CH — CH — H^5C^6C — CH — NCH^3 — C — CH^2 — H^3COC — CH — CH^2

→

H^5C^2C — HO — CH^2 — CH — CH — H^5C^6C — CH — $NHCH^3$ — C — CH^3 — H^3COC — CH — CH^2

et là encore elle est loin de s'effectuer avec la même facilité que dans notre cas, ne s'opérant que par voie catalytique.

Aussi nous paraît-il vraisemblable d'admettre que l'ouverture de ce noyau est déjà préexistante dans l'ésérine (et respectivement dans l'éséroline et l'éséréthol), ou tout au moins y est virtuellement réalisée : en d'autres termes de supposer que cette base peut réagir sous différentes formes tautomères.

A part la forme tricyclique ordinaire, il semble bien qu'en solution notamment l'ésérine puisse exister sous forme de base secondaire, soit que nous la supposions anhydre (XVII ésérinamine) (1), soit que nous la considérions comme hydratée (XVIII ésérinol) :

H^3CNH | $O-CO$; I ; CH ; CH ; CH^2 ; CH^2 ; CH^2 ; NCH^3 ; NCH^3

Esérine.

Tautomérie

H^3CNH | $O-CO$; XVII ; C ; CH ; CH^2 ; CH^2 ; CH^2 ; NCH^3 ; $NHCH^3$

Esérinamine.

$+ H^2O$; $- H^2O$

H^3CNH | $O-CO$; XVIII ; CH ; CHOH ; CH^2 ; CH^2 ; CH^2 ; NCH^3 ; $NHCH^3$

Esérinol.

Ainsi se trouveraient également expliquées et nombre de réactions contradictoires que nous avons déjà signalées au cours de toutes nos recherches sur la constitution de ces bases, et les nouvelles expériences que nous rapportons aujourd'hui et qui viennent indubitablement confirmer l'existence de formes tautomères.

Lorsque l'un de nous (2) obtint par l'action de l'isocyanate de méthyle sur l'éséroline, un dérivé uréique, isomère de l'ésérine, l'isoésérine, et, par l'action de C^6H^5CNO, un dicarbanilide d'éséroline, la diphénésérine, ces réactions furent interprétées alors comme étant dues à la fixation de l'isocyanate sur un azote de l'éséroline. L'existence d'une base secondaire était ainsi implicitement admise. Le caractère tertiaire de l'azote basique du noyau hétérocyclique hydré semblant bien établi par l'obtention d'iodométhylate et par l'étude même de la dégradation de Hofmann appliquée

(1) Tel que nous le formulons ce schéma ne correspond pas à une réalité possible, car il ne possède pas de carbone asymétrique, mais cette hypothèse resterait à envisager si une modification dans la chaîne hydrée basique déterminait une asymétrie quelconque.

(2) Max Polonovski, *Bull. Soc. chim.* (4), 1916, t. **19**, p. 27.

à tous les dérivés de l'ésérine (1), c'est au second azote que l'un de nous attribuait alors cette nature secondaire. Mais depuis que nous avons démontré que les deux azotes de l'éséroline étaient également méthylés et tertiaires (2), la formation de composés uréiques par l'action des isocyanates est devenue malaisée à expliquer.

L'hypothèse d'une forme tautomère « ésérinol » nous rend compte de cette antinomie et permet de formuler l'isoésérine et la diphénésérine par les schémas XIX et XX :

CH², CH, CH², OH, XIX, CHOH, CH², NCH³, N-CONHCH³, CH³

Isoésérine.

CH², H⁵C⁶-NH, O-CO, CH, CH², XX, CHOH, CH², NCH³, N-CONHC⁶H⁵, CH³

Diphénésérine.

Depuis lors il nous a été donné de constater que cette réaction anormale n'était pas un phénomène isolé, mais que, dans plusieurs cas, l'ésérine, l'éséroline et l'éséréthol se comportaient comme de véritables bases secondaires. C'est ainsi que l'acide nitreux réagit sur ces bases pour donner des nitrosamines (XXI), huiles jaunâtres neutres au tournesol, et régénérant au contact des acides concentrés la base primitive avec dégagement de gaz nitreux.

De même l'éséréthol réagit à froid avec les chlorures d'acides pour donner des dérivés acylés : nous avons notamment préparé par le procédé Schotten-Baumann le benzoyléséréthol (XXII), produit amorphe, neutre au tournesol, qu'une ébullition avec la soude saponifie entièrement en acide benzoïque et en éséréthol.

La forme « ésérinamine » telle que nous l'avons supposée (XVII) ne possédant plus de carbone asymétrique, et les composés obtenus, notamment le benzoyléséréthol, étant doués de pouvoir rotatoire ($\alpha_D = -51°$ en solution benzénique) et de plus l'éséréthol, régénéré aussi bien du nitroso que du dérivé benzoylé n'étant pas racémisé, nous sommes conduits à supposer que dans tous ces cas c'est la forme hydratée, l'ésérinol, qui intervient et de formuler les réactions par les schémas ci-dessous (page 1508).

Nous avons même cru avoir isolé cette forme hydratée ouverte de l'érésine : car, en traitant un sel de notre alcaloïde en solution assez concentrée par $NaHCO^3$, nous avons obtenu une lente cristallisation de lamelles brillantes, répondant à la formule $C^{15}H^{23}O^3N^3$, fondant à 82° et perdant, à 100-105°, exactement une molécule d'eau, en se transformant en ésérine anhydre *base ordinaire* fondant à 106°. Cependant nous ne croyons pas que cette forme représente

(1) Max et Michel Polonovski, *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. **23**, p. 335.
(2) Max et Michel Polonovski, *Bull. Soc. chim.* (4) 1923, t. **33**, p. 969.

l'ésérinol attendue, car elle possède le même pouvoir rotatoire que l'ésérine elle-même, $\alpha_D = -75°$ dans l'alcool absolu.

$+H^2O$ / $-H^2O$

Esérine.

$+NOH$

Nitrosoésérine.

Esérinol.

$+C^6H^5COH$

Benzoylésérine.

En 1911, Salway (1) avait signalé un dimorphisme de l'ésérine et à côté de la forme fondant à 106° il décrivait une forme allotrope fondant à 86° de pouvoir rotatoire également de —75°,8 dans l'alcool. Cependant notre hydrate diffère de ce composé non seulement par l'écart de point de fusion, mais encore par l'analyse, puisque Salway trouve pour la forme cristalline fondant à 86° la même composition que pour l'ésérine ordinaire, $C^{15}H^{21}O^2N^3$.

L'existence de ce composé fut d'ailleurs contestée par Straus (2) qui ne put l'obtenir en suivant la marche décrite par Salway.

La formule à laquelle nous avons été ainsi conduits pour l'ésérine paraît donc bien actuellement expliquer tous les phénomènes expérimentaux que nous avons rencontrés jusqu'alors. En l'approfondissant, on se rend mieux compte encore de l'unité de vue qu'elle permet de réaliser et de la profonde analogie qu'elle présente avec les alcaloïdes voisins.

(1) SALWAY, S., *Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. 2148.
(2) STRAUS, *Annalen*, 1913, t. **401**, p. 350.

Les tautoméries les plus fréquemment signalées parmi les alcaloïdes sont, en effet, celles qui jouent entre un azote tour à tour secondaire et tertiaire et un groupement aldéhydique qui se transforme concurremment en fonction alcool secondaire, par une sorte d'aldolisation.

Telles sont les formes tautomères de la cotarnine, de l'hydrastinine ou de la berbérine :

Cotarnine.

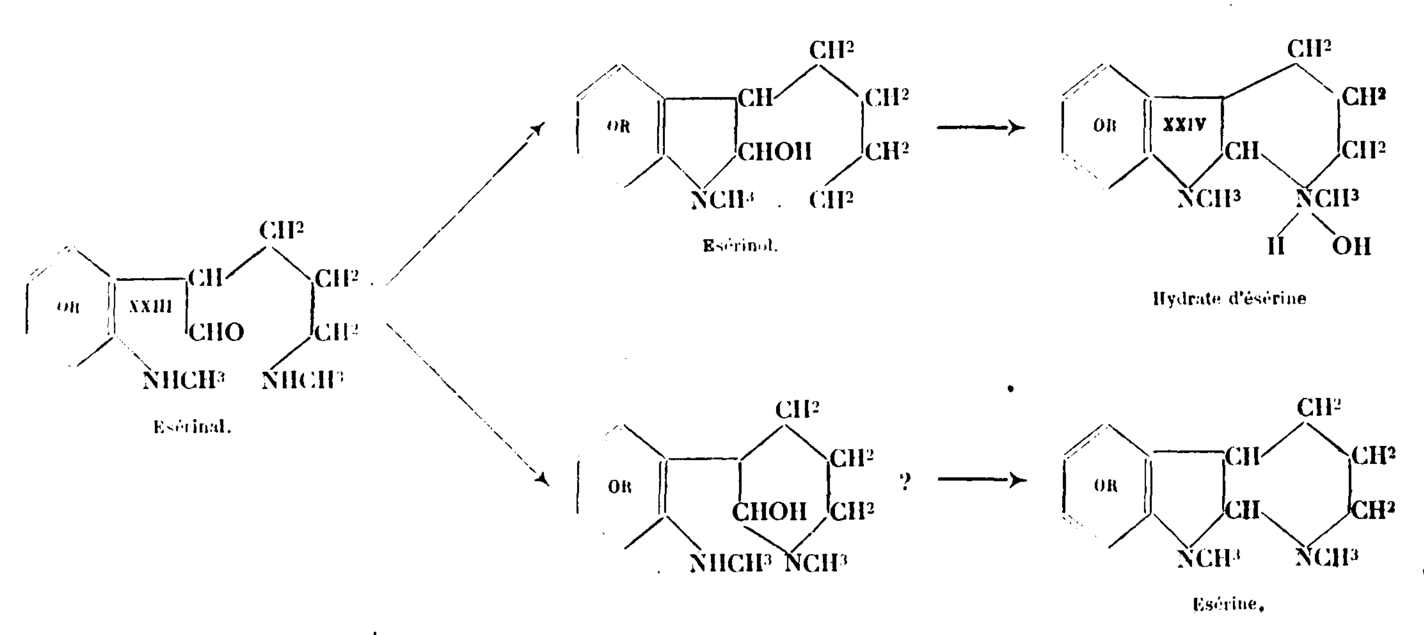
Berberinal.

Berberinium.

Dans notre cas, il ne semblait pas à première vue qu'il en fut ainsi. Mais il est aisé de s'apercevoir que nous pouvons faire dériver toutes nos formes d'un composé hypothétique dans lequel la fonction aldéhyde est mise en évidence, et que nous appellerons « *ésérinal* » (Voir les schémas page 1510).

Par aldolisation tout d'abord avec l'azote de la méthylaniline, on obtient la forme ésérinol, qui se transpose ensuite tautomériquement en hydrate d'ésérine.

Peut-être même pourrait-on envisager que certaines réactions soient dues à la forme ésérinal et rechercher dans ce composé la structure primordiale réalisée dans la plante, et dont les autres dériveraient.


OR
XXIII
CH
CHO
CH²
CH²
CH²
NHCH³
NHCH³
Esérinal.
OR
CH
CHOH
CH²
CH²
CH²
CH²
NCH³
Esérinol.
OR
XXIV
CH
CH²
CH²
CH²
NCH³
NCH³
H
OH
Hydrate d'ésérine
OR
CHOH
CH²
CH²
CH²
NHCH³
NCH³
?
OR
CH
CH
CH²
CH²
CH²
NCH³
NCH³
Esérine.

Mais avant d'aborder des recherches synthétiques, il faudrait être beaucoup plus assuré de l'exactitude de la formule de constitution proposée. Or, si le groupement que nous avons fait ressortir dans ce travail :

semble bien établi, si la nature indolique de l'éthésérolène paraît également prouvée, il n'en subsiste pas moins de nombreuses indéterminations, tant dans le noyau benzénique (place du groupement OR) que dans le noyau basique que rien ne nous autorise encore à affirmer pipéridinique.

D'autre part, de nombreuses obscurités restent encore non éclaircies ; peut-être en cherchant à les lever, serons-nous amenés à enserrer de plus près encore la constitution réelle de nos bases.

Partie expérimentale.

Hydrogénation de l'ésérine en milieu acide par Zn + HCl.

Cette hydrogénation a déjà été décrite par l'un de nous (1) mais la réduction n'avait probablement pas été poussée assez loin ; afin de déterminer les constantes physiques du produit hydré, nous l'avons répété dans les conditions suivantes.

L'ésérine (6 grammes) est dissoute à froid dans de l'acide chlorhydrique au tiers et on ajoute à plusieurs reprises de la grenaille de zinc jusqu'à concurrence de 6 grammes. L'opération dure plusieurs heures. Lorsque la solution commence à se colorer en bleu, on alcalinise par un excès de NH^3 et de K^2CO^3 ; on extrait la base six à sept fois par l'éther bouillant, L'éther, lavé avec quelques gouttes d'eau, est séché sur carbonate de potasse et distillé. L'hydroésérine (formule II) reste sous forme de vernis, se colorant à l'air. Cette base accuse un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = + 10°$ (en solution alcoolique $c = 2.8$ 0/0).

Le chlorhydrate d'hydroésérine en solution aqueuse possède une déviation $\alpha_D = + 13°5$.

Hydrogénation de l'ésérine par l'amalgame de sodium.

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium aboutit à un résultat tout différent suivant qu'on l'effectue en milieu acétique ou chlorhydrique :

En solution acétique au dixième l'ésérine traitée par l'amalgame de sodium à 5 0/0, reste non attaquée.

En solution chlorhydrique diluée, au contraire, on voit la réduc-

(1) Max Polonovski, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1918, t. **23**, p. 358.

tion progresser lentement; la déviation baisse jusque vers — 18° et l'on obtient après alcalinisation et extraction, l'hydroésérine base ($\alpha_D = + 10°$).

Hydrogénation de l'ésérine par l'hydrogène en présence de noir de palladium.

En solution hydroalcoolique, ou en solution d'éther de pétrole, nous n'avons constaté aucune absorption d'hydrogène par l'ésérine base, agitée de longues heures dans une atmosphère d'hydrogène, sous pression de 40 centimètres de Hg, en présence de noir de palladium.

L'addition d'acide chlorhydrique à la solution hydroalcoolique provoquait l'absorption lente de H^2, et l'on pouvait suivre, par l'abaissement du pouvoir rotatoire la progression de la réduction. On obtenait finalement la même hydroésérine que précédemment.

Hydrogénation de l'ésérine par le palladium colloïdal en milieu acide.

(Méthode de Skita).

L'absorption de H^2 est rapide et conduit également à l'hydroésérine

Hydrogénation de l'éséréthol en milieu acide par Zn + HCl.

La réduction de l'éséréthol (1) par Zn et HCl, que l'un de nous a déjà décrite précédemment, ne s'effectue pas aussi rapidement, ni aussi intégralement que nous le supposions alors. Pour l'obtenir complète, nous avons traité 5 gr. d'éséréthol, dissous dans HCl au tiers, par 5 gr. de Zn pendant 3 heures au bain-marie. Lorsque la solution commença à verdir légèrement, nous filtrâmes; par refroidissement une abondante cristallisation du chlorozincate se déposa. Ce chlorozincate recristallisé dans l'eau fondait à 248°. La base mise en liberté fut retraitée par Zn + HCl au bain-marie et reprise finalement par l'éther de pétrole. Après distillation de l'éther, le

(1) Nous avons complété les données que nous possédions sur ce corps par la détermination de ses pouvoirs rotatoires dans les différents solvants :

$\alpha_D = -81°$ en solution alcoolique,
$\alpha_D = -133°$ dans l'éther de pétrole,
$\alpha_D = -131°$ en solution acide diluée,

et par l'étude de son chlorozincate, peu soluble dans l'eau et surtout dans l'alcool : aiguilles blanches fondant à 200°, en se décomposant :

Analyse. — 0gr,133 de chlorozincate ont donné 0gr,158 de AgCl. — Calculé pour $C^{15}H^{22}ON^2$, $2HCl.ZnCl^2.H^2O$: AgCl = 0gr,161.

Erratum. — Une erreur typographique nous a fait donner pour l'iodométhylate d'éséréthol $\alpha_D = -67°$ au lieu de — 142°.

produit hydré reste sous forme d'une huile incolore (formule III), complètement exempt d'éséréthol, sa déviation dans l'éther de pétrole est $\alpha_D = +3°$. Le picrate est huileux; le chlorozincate très peu soluble dans l'eau acidulée par HCl, fond à 250°.

Hydrogénation de l'éséréthol en milieu alcalin.

Lorsque l'on traite une solution alcoolique d'éséréthol par l'amalgame de sodium à 3 0/0, ajouté peu à peu, pendant 3 heures, au bain-marie, la solution se décolore. On l'évapore à siccité et le résidu est repris dans l'éther de pétrole, la déviation ($\alpha_D = -133°$) le picrate fondant à 133° et le chlorozincate en fines aiguilles (F. 200°) attestent la régénération de l'éséréthol non attaqué.

L'hydrogénation catalytique, en solution hydroalcoolique, sous pression de 30 cm. de Hg en présence de noir de palladium, ne produit également aucune réduction de l'éséréthol. Celle-ci se fait au contraire très facilement en milieu acide par la méthode de Skita, par exemple, et aboutit par fixation de H^2 à l'hydroéséréthol déjà décrit.

Hydrogénation de l'iodométhylate d'ésérine (formule IX).

Dans un travail précédent, l'un de nous a montré que l'hydrogénation de l'iodométhylate d'ésérine par le zinc et HCl conduisait à l'iodhydrate d'une base tertiaire l'hydroésériméthine. Depuis, nous avons procédé à la mesure de l'hydrogène fixé au cours de cette réduction, et, contre notre attente, nous l'avons trouvée égale à une molécule seulement. Nous avons également effectué cette hydrogénation en milieu alcalin par l'amalgame de sodium en présence de $NaHCO^3$, et contrairement à ce que nous avons constaté pour l'ésérine même, nous avons toujours obtenu la réduction en hydroésériméthine (formule X).

Hydrogénation catalytique de l'iodométhylate d'ésérine.

Nous avons soumis l'iodométhylate d'ésérine en solution aqueuse à l'hydrogénation sous pression ordinaire, en présence de noir de palladium. L'absorption de l'hydrogène se fait rapidement et s'arrête à une molécule. La solution, incolore au début, noircit, dès qu'on soumet le ballon à l'agitation hydrogénante, par mise en liberté d'iode; peu à peu cet iode disparaît et la liqueur redevient incolore. La sol. finale présente un pouvoir rotatoire dextrogyre. Après alcalinisation par $NaHCO^3$ on obtient l'hydroésériméthine parfaitement pure et bien cristallisé P. de F. 128°; $\alpha_D = +11$; le chlorydrate accuse une déviation en solution alcoolique $\alpha_D = +43°,6$; le chlorozincate fond à 160°.

L'hydrogénation se limitant, là encore, à H^2, nous avons essayé de la pousser plus loin en employant le procédé de Skita (hydrogénation en présence de platine colloïdal) sous pression. Comme l'iode mis en liberté gêne l'hydrogénation, nous avons tout d'abord transformé l'iodométhylate en nitrométhylate par $AgNO^3$. La réduc-

tion de ce nitrométhylate d'ésérine s'est effectuée avec une grande facilité, mais l'absorption d'hydrogène restait toujours limitée à H^2.

Enfin un essai d'hydrogénation de l'hydroésériméthine elle-même en solution hydroalcoolique par la méthode de Skita n'a donné aucun résultat.

Hydrogénation de l'éséréthol méthine en milieu neutre (formule VII).

On sait que l'hydrogénation de l'éséréthol méthine, en milieu acide, par Zn et HCl, s'effectue très facilement et, après absorption de H^2, aboutit à l'hydroéséréthol méthine (formule IV). Mais en réalité en milieu acide on est en présence d'un sel quaternaire d'éséréthol et la réduction constatée est l'homologue pure et simple de celle que nous venons de décrire pour l'iodométhylate d'ésérine.

En milieu alcalin, par contre, nous avions déjà constaté que l'amalgame de sodium ne provoque aucun phénomène de réduction.

Il n'en est pas de même lorsqu'on emploie la voie catalytique. En solution dans l'éther de pétrole l'éséréthol méthine, soumise à l'hydrogénation en présence de noir de palladium, absorbe, à la pression ordinaire, une molécule de H, en même temps qu'on constate un léger trouble dans la solution éthérée, dû à la molécule d'eau formée par la réduction du groupement OH.

Chlorozincates d'éséréthol méthine et d'hydroéséréthol méthine.

L'hydroéséréthol méthine, base huileuse, donne un chlorozincate peu soluble dans l'eau et l'alcool, fondant, non à 242° comme l'un de nous l'a signalé précédemment, mais à 248-249°. Ce sont des lamelles répondant à la formule $C^{16}H^{26}ON^2 2HCl . ZnCl^2$.

Analyse. — 0gr,324 de chlorozincate ont donné 0gr,394 de AgCl et 0gr,058 de ZnO. — Calculé par la formule indiquée : AgCl = 0gr,395 et ZnO = 0gr,055.

L'éséréthol méthine même, donne également un chlorozincate peu soluble se présentant en lamelles brillantes et fondant à 199°.

0gr,309 de chlorozincate d'éséréthol méthine séché à 105° à poids constant ont donné après précipitation par $AgNO^3$, 0gr,374 de AgCl. Calculé pour $C^{16}H^{26}O^2N^2 . 2HCl . ZnCl^2$: AgCl = 0gr,368.

Hydrogénation de l'iodométhylate d'éséréthol méthine (formule VIII).

L'iodométhylate d'éséréthol méthine fut réduit par Zn et HCl et on a procédé à la mesure de l'hydrogène fixé au cours de cette opération; le produit final fut caractérisé par son point de fusion et par son chlorozincate.

L'iodométhylate d'éséréthol méthine, F. 130°, donne un chlorozincate cristallisé, fondant à 207°. Après fixation de H^2, l'iodométhylate hydré fond à 137-139°, et son chlorozincate à 262-263°.

Ce chlorozincate fut analysé : 0gr,300 séché à poids constant ont demandé 24 cc. de $AgNO^3$ décinormal et ont donné un précipité global de 0gr,352, correspondant plutôt à un chlorozincate de chloro-

méthylate (calculé AgCl = 0gr,353) qu'à un chlorozincate d'iodométhylate (calculé AgCl + AgI = 0gr,347); cependant le précipité jaunâtre et partiellement insoluble dans NH^3 indique la présence d'iode.

L'hydrogénation catalytique de l'iodométhylate d'éséréthoheméthine se fait aussi avec grande facilité en présence de noir de palladium et conduit au même iodométhylate d'hydroéséréthol-méthine (F. 137-139°, chlorozincate F. 262°) (formule V).

Hydrogénation de l'éthésérolène (formule XI ou XI *bis*).

L'hydrogénation de l'éthésérolène, que nous avons signalée dans un travail précédent, effectuée, soit par Zn + HCl, soit par voie catalytique, en présence de noir de palladium ou par la méthode de Skita, conduit au même hydroéthésérolène. Mais la réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique est assez longue à se faire complètement, aussi avions-nous été amenés autrefois à un produit impur, auquel nous avions assigné un pouvoir rotatoire de — 30°. Lorsque l'hydrogénation est poussée jusqu'au bout, on obtient pour l'hydroéthésérolène pur (formule XII) un α_D de + 3° dans l'alcool et de + 35° dans l'éther de pétrole. En milieu acide par contre la déviation est assez fortement négative ; elle est de — 30° en solution chlorhydrique.

Chlorhydrate d'hydroéthésérolène.

L'hydroéthésérolène, neutre au tournesol, est alcalin à l'hélianthine. Si on ajoute une molécule de HCl (jusqu'à neutralité à l'hélianthine), et qu'on évapore la solution à siccité, on obtient un résidu pulvérulent que l'on fait cristalliser dans l'acétone. Par recristallisation dans un peu d'alcool bouillant, on obtient des lamelles prismatiques, très blanches, fondant à 176-177°. α_D = — 25° (en solution aqueuse).

Ce composé, bien cristallisé, nous a permis de fixer le poids moléculaire de l'hydroéthésérolène. 0gr,5315 de sel séché à 105° à poids constant ont donné 0gr,3025 de AgCl. Calculé pour $C^{14}H^{19}ON$ HCl AgCl = 0gr,3004.

Iodométhylation de l'hydroésérine (formule II).

Une molécule (2gr,8) d'hydroésérine fut additionnée, en solution d'alcool méthylique, d'une molécule (1gr,5) d'iodure de méthyle. Le tout fut abandonné pendant quelques jours, la solution rougit assez fortement. On l'évapora à siccité et on reprit le résidu à l'eau, qui laisse des traces de corps iodés insolubles. La solution aqueuse, saturée de $NaHCO^3$ et K^2CO^3 fut agitée à plusieurs reprises avec de l'éther. La solution éthérée s'empare d'une base qui représente environ la moitié du poids de la base primitive. Cette base est en réalité un mélange d'hydroésérine et d'ésérine que nous n'avons pu séparer et caractériser isolément. Mais le pouvoir rotatoire indiquait 30 0/0 d'ésérine et 70 0/0 d'hydroésérine. Quant à la solution

aqueuse, elle contenait également un mélange d'iodométhylates incristallisables : l'iodométhylate d'hydroésériméthine et l'iodométhylate d'ésérine.

Ce dernier fut mis en évidence de la façon suivante : le mélange fut réduit par Zn + HCl. L'iodométhylate d'hydroésériméthine reste non attaqué ; au contraire, l'iodométhylate d'ésérine est réduit à l'état d'iodhydrate d'hydroésériméthine. Par extraction à l'éther, après alcalinisation par $NaHCO^3$, nous avons isolé et identifié l'hydroésériméthine formée.

Quant à l'iodométhylate d'hydroésériméthine, obtenu dans l'iodométhylation directe de l'hydroésérine, nous l'avons identifié avec l'iodométhylate obtenu à partir de l'hydroésériméthine. Cristallisé dans l'alcool il se présente sous forme de petits prismes, bleuissant intensément à l'air, et fondant à 202-203°.

Analyse. — 0gr,194 de cet iodométhylate séché à poids constant à 100° ont donné 0gr,104 de AgI. — Calculé pour $C^{16}H^{25}O^2N^3CH^3I$: AgI = 0gr,105.

Si l'on opère l'iodométhylation de l'hydroésérine avec un excès de CH^3I, on constate une prédominance d'autant plus grande de base quaternaire qu'on a employé plus de CH^3I. Lorsqu'on l'effectue en milieu éthéré, on trouve également une partie transformée en iodométhylate d'hydroésériméthine qui se dépose lentement, tandis qu'une partie de base reste, non attaquée, en solution dans l'éther.

Iodométhylation de l'hydroéséréthol (formule III).

L'iodométhylation de l'hydroésérine nous ayant déjà indiqué la marche anormale de cette réaction, que compliquait encore la présence dans les produits finaux de dérivés de l'ésérine elle-même, nous avons cherché à éliminer autaut que possible toute cause d'erreur pouvant provenir notamment d'une matière première impure et non homogène. Aussi avons-nous purifié, par double hydrogénation, l'hydroéséréthol, mis en œuvre, afin d'être bien persuadés qu'il était totalement exempt d'éséréthol.

La pureté du produit fut contrôlé par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +3°$ et par son chlorozincate fondant à 250°.

5 gr. de cet hydroéséréthol, dissous dans 10 cc. d'alcool méthylique, furent additionnés de 3 gr. de CH^3I et abandonnés à froid pendant 10 jours. On termina la réaction par une heure de chauffe au bain-marie, puis le tout fut évaporé à siccité. Le résidu (8gr,3) fut extrait plusieurs fois à l'éther. Cet éther s'empare d'une base alcaline au tournesol qui a demandé 0cc,6 de HCl normal pour être neutralisée ; nous l'avons identifiée avec l'éséréthol (formule VI) par son chlorozincate fondant à 199°.

Après ce lavage à l'éther, le résidu fut repris dans un peu d'eau et la solution fut additionnée de $NaCO^3$ et de nouveau extraite à l'éther. Celui-ci s'empare alors d'une nouvelle quantité de base que nous avons neutralisée par 8 cc. de HCl normal. Le chlorhydrate, évaporé à siccité, pesait 2gr,8.

Par décomposition en milieu alcalin, nous en avons isolé un mélange de bases, présentant un pouvoir rotatoire de — 22°. Par cristallisation fractionnée des chlorozincates nous avons séparé 70 0/0 d'hydroéséréthol et 30 0/0 d'éséréthol. La première cristallisation est presque entièrement constituée par le chlorozincate de l'hydroéséréthol (F. 246°), la deuxième par un mélange fondant à 210-215°, la troisième par le chlorozincate d'éséréthol presque pur (F. 197°).

Le résidu est ensuite additionné de soude en excès, et, une troisième fois, soumis à une extraction éthérée. Un peu de base entre dans ce solvant, 1 cc. de HCl normal est demandé pour la neutralisation. La base isolée a une déviation de — 9° et est en majeure partie constituée d'éséréthol méthine (F. 88°) (formule VII).

La dernière partie du résidu, environ 50 0/0, est constituée par un iodométhylate indécomposable qui se prend en masse cristalline.

Pour le purifier, nous l'avons dissous dans un peu d'eau et nous avons neutralisé cette solution par HCl, puis l'avons évaporée à siccité. Le résidu est repris par l'alcool absolu pour éloigner le chlorure de sodium, et filtré; la solution alcoolique est filtrée et évaporée. On reprend par quelques gouttes d'eau chaude; l'iodométhylate cristallise en prismes fondant à 137-139°. Ce corps (formule V) donne avec $ZnCl^2$, un chlorozincate qui, après recristallisation, fond à 262-263°.

Des 5 grammes d'hydroéséréthol traités nous retrouvons donc la moitié sous forme d'iodométhylate d'hydroéséréthol méthine, 35 0/0 environ comme iodhydrate d'hydroéséréthol, et le restant comme éséréthol et éséréthol méthine. Ces derniers doivent leur naissance à un processus d'oxydation qui transforme l'hydroéséréthol en éséréthol, ce dernier subissant à son tour l'iodométhylation.

Iodométhylation de l'hydroéséréthol méthine (formule IV).

L'hydroéséréthol méthine, obtenue par réduction de l'éséréthol méthine, ou bien encore par éthérification de l'hydroésériméthine, traitée par CH^3I en solution d'alcool méthylique, forme un iodométhylate fondant à 137-139°, dont le chlorozincate fond bien également à 262°. Cet iodométhylate fut identifié avec celui que nous avons obtenu, soit par réduction de l'iodométhylate d'éséréthol méthine, soit par l'iodométhylation de l'hydroéséréthol.

Cet iodométhylate fut soumis à l'analyse : $0^{gr},198$ de ce composé, séché à 100° à poids constant ont fourni $0^{gr},119$ de AgI soit : I = 32.2 0/0. — Calculé pour $C^{16}H^{26}ON^2CH^3I$: I = 31 4 0/0.

Dégradation de l'iodométhylate d'hydroéséréthol méthine (formule V).

L'iodométhylate d'hydroéséréthol méthine ($2^{gr},02$) fut chauffé à feu nu dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant avec un grand excès de lessive de soude. Une ampoule à brome adaptée au ballon

permettait d'introduire constamment un peu d'eau pour alimenter la distillation.

La décomposition de l'iodométhylate s'effectue dans ces conditions très difficilement; à peine saisit-on quelques traces de base alcaline dans le distillat. La décomposition est au contraire très facilitée si l'on part du chlorozincate de cet iodométhylate, vraisemblablement à cause de la substitution du Cl à l'iode — on sait que les chlorométhylates sont souvent plus facilement décomposés que les iodométhylates — et aussi peut-être grâce au $ZnCl^2$ qui augmente la concentration de la solution.

En partant du chlorozincate d'iodométhylate d'hydroésérétholméthine, et en poussant la distillation jusqu'à cessation de toute réaction alcaline dans le distillat, on arrive à une décomposition presque complète.

Le distillat qui a entraîné un mélange de bases volatiles fut tout d'abord exactement neutralisé par HCl et extrait à plusieurs reprises à l'éther. Celui-ci s'empare d'une huile neutre au tournesol, que nous transformâmes en chlorhydrate. Ce dernier fondait à 177°. Le pouvoir rotatoire de ce sel ($\alpha_D = -31°$) et de la base régénérée ($\alpha_D = +35°$ dans l'éther de pétrole) permirent d'identifier notre corps avec l'hydroéthésérolène (formule XII).

La solution chlorhydrique concentrée par évaporation fut transformée en picrate, et les picrates séparés par cristallisation fractionnée. Le picrate d'hydroésérétholméthine est en effet très peu soluble dans l'eau et précipite même immédiatement lors de l'addition d'acide picrique. Après reprise par l'eau bouillante et décomposition par la soude, nous avons isolé la base, que nous avons caractérisée par son chlorozincate fondant à 248°. Enfin dans les eaux-mères, nous avons pu, par cristallisations successives, obtenir finalement le picrate de triméthylamine, fondant à 218°.

Chlorozincate de triméthylamine.

Nous avons été amenés, eu vue d'identifier les bases que nous obtenions au cours de ces hydrogénations et iodométhylations, à préparer le chlorozincate de triméthylamine.

Comme nous n'avons pas trouvé dans la littérature de description de ce sel double, nous donnons ici ses constantes physiques. C'est un corps peu soluble dans l'eau et daus l'alcool, fondant à 241-242°.

Sel sodique de l'ésérétholméthine (formule XIII).

L'ésérétholméthiue est dissoute dans 10 parties d'éther anhydre et additionnée de quelques minces lames de Na. On abandonne le tout daus uu ballon muni d'un long tube ascendant pendant 24 heures. On constate un léger et lent dégagement d'hydrogène. La solution, limpide au début, se trouble peu à peu et laisse déposer un volumineux précipité. On le filtre, le lave à l'éther anhydre et le sèche. On obtient une poudre amorphe, très hygros-

copique, que l'eau décompose en NaOH et en ésérétholméthine fondant à 87-89°.

Dans les mêmes conditions une solution éthérée d'éthésérolène, additionnée de lamelles de Na, reste limpide même au bout de 48 heures, ne donnant aucun dérivé métallique.

Alcoolate d'ésérétholméthine.

L'action de l'éthylate de sodium sur le chlorométhylate d'éséréthol (1) nous a fourni une base huileuse que nous avons supposée être l'alcoolate de l'ésérétholméthine. Nous avons corroboré notre hypothèse par l'étude de cette huile.

Une quantité déterminée de ce composé, séché à poids constant, fut traitée par la quantité exactement calculée de HCl afin de le transformer en chlorométhylate d'éséréthol. La perte de poids résultant de cette opération fut de 3 0/0, en accord avec l'équation :

$$C^{16}H^{24}ON^{2}OC^{2}H^{5} + HCl = C^{16}H^{24}ON^{2}Cl + C^{2}H^{5}OH$$

Nous avons en même temps recueilli, par distillation, l'alcool formé au cours de la saponification : nous l'avons caractérisé par la formation d'iodoforme, et par l'oxydation à l'aide du mélange chromique. Ce dernier processus nous a permis le dosage de la quantité d'alcool distillé. En déterminant en effet l'indice chromique (2) du distillat, il fut facile de calculer la quantité d'alcool total.

Diiodométhylate d'alcoolate d'ésérétholméthine (formule XIV).

Nous avons traité en tube scellé à 100° une molécule milligramme de cet alcoolate par 2 mol. milligr. de CH^3I dans l'alcool absolu. Au bout de 24 heures, après évaporation à siccité, et reprise à l'eau, pour éliminer des traces de corps iodé insoluble, nous avons fait cristalliser dans l'alcool un diiodométhylate, fondant à 207°, identique à celui que nous avions obtenu directement par action de CH^3I en excès sur l'éséréthol en présence d'éthylate de sodium (3).

Cyanésérétholméthine (formule XVI).

L'ésérétholméthine (1gr,12) est dissoute dans 4 cc. de H^2SO^4 normal; on ajoute une solution aqueuse de 0gr,27 de KCN. La solution se trouble aussitôt et une huile se dépose. On reprend cette huile à l'éther de pétrole, qu'on lave avec une solution très diluée de soude; on sèche et on évapore à poids constant.

On obtient une huile basique, incolore, soluble dans les acides

(1) Max et Michel POLONOVSKI, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 1130.
(2) Michel POLONOVSKI, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 576.
(3) Max et Michel POLONOVSKI, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 982.

dilués avec une très lente mise en liberté de HCN, stable vis-à-vis des alcalis dilués à froid.

$\alpha_D = -10°$ (en solution dans l'éther de pétrole).

Dosage de CNO : 0gr,337 de cyanésérétholméthine dissous dans HNO^3 dilué sont additionnés de $AgNO^3$ décinormal. Le précipité se forme lentement à froid, rapidement à chaud. AgCN est filtré et calciné. Obtenu Ag = 0.124. — Calculé pour $C^{16}H^{24}ON^2CN$: Ag = 0.127.

Traité par CH^3I le cyanésérétholméthine donne un iodométhylate amorphe.

A titre d'indication, après l'avoir purifié autant que possible par reprise à l'eau ou à l'alcool, nous l'avons soumis à l'analyse.

0.392 de ce iodométhylate séché à 110° ont demandé 18cc,5 de $AgNO^3$ décinormal. Le précipité de AgI se forme instantanément, celui de AgCN tardivement et surtout à chaud.

Le précipité total fut calciné et pesé. Ag + AgI = 0.301. — Calculé pour $C^{16}H^{24}ON^2CN.CH^3I + H^2O$: AgI + Ag = 0.300

Nitrosoésérine (formule XXI).

Lorsqu'on ajoute à une solution d'ésérine (2gr,75) dans un léger excès d'acide acétique une solution concentrée de $NaNO^2$ (0gr,70), on ne constate tout d'abord aucune modification, ni dégagement gazeux; au bout de quelque temps, la solution commence à se troubler et dépose peu à peu une huile épaisse, légèrement jaunâtre. On abandonne la réaction à elle-même pendant 24 heures et on reprend ensuite le précipité huileux à l'éther. On lave la solution éthérée avec un peu de carbonate de soude dilué, puis on élimine les dernières traces d'ésérine non attaquée par quelques gouttes d'acide très dilué, qu'on ajoute jusqu'à cessation de la réaction alcaline. La solution éthérée, ainsi purifiée, est enfin séchée sur K^2CO^3, et distillée. Il reste après distillation une masse à consistance de miel, de réaction neutre au tournesol, qui constitue la *nitrosoésérine*. Insoluble dans l'éther de pétrole, ce dérivé est soluble dans les acides dilués. Les alcalis semblent sans action sur le groupement nitrosé, mais saponifie évidemment le groupement uréthane. Aussi, pour mieux pouvoir étudier ces composés, avons-nous préparé dans les mêmes conditions le nitrosoésérethol plus stable.

Nitrosoésérethol.

On dissout 2gr,5 d'éséréthol dans 10 cc. de H^2SO^4 normal et on ajoute une solution concentrée de 0gr,7 de $NaNO^2$. La solution, limpide au début, commence à se troubler au bout d'une heure. On abandonne le tout pendant 24 heures. Il s'est alors déposé un précipité huileux qu'on reprend par l'éther et qu'on purifie comme pour la nitrosoésérine.

Le nitrosoéséréthol est également un corps pâteux de consistance melliforme, neutre au tournesol, jaunâtre, mais se colorant à la longue à l'air. Il est soluble dans la plupart des solvants orga-

niques, sauf l'éther de pétrole, soluble aussi dans les acides très dilués. Ses sels sont presque tous incristallisables : seul le *picrate d'hydroéséréthol* cristallise facilement dans l'alcool, en aiguilles jaunes fondant à 133-134°.

En décomposant ce picrate par la soude et en extrayant la base à l'éther, on obtient le nitrosoéséréthol en très grand état de pureté, presque incolore, et nous avons pu ainsi déterminer le pouvoir rotatoire de ce composé.

α_D en solution benzénique est sensiblement nul.

Les alcalis sont sans action sur lui. Les acides concentrés le décomposent à chaud avec dégagement de N^2O^3. Ainsi par ébullition avec HCl concentré on constate un dégagement gazeux, pendant que la solution se colore en brun. Après avoir chassé l'acide chlorhydrique et repris le résidu par la soude, on extrait à l'éther une base que nous avons identifié, après purification, avec l'éséréthol : à cet effet la solution éthérée fut additionnée de la quantité d'acide exactement nécessaire à la neutraliser, et la solution aqueuse, décomposée à son tour, reextraite à l'éther. La base isolée présenta alors dans l'éther de pétrole une déviation de — 133° et nous pûmes obtenir bien cristallisés, le picrate d'éséréthol fondant à 133° et le chlorozincate (F. 199°).

La réduction du nitrosoéséréthol conduit à une base huileuse dont l'étude n'est pas encore terminée.

Benzoyléséréthol.

La benzoylation de l'ésérine et de ses dérivés par le chlorure de benzoyle à chaud conduit à des produits très colorés, difficiles à purifier. Il n'en est pas de même si l'on applique le procédé Schotten-Baumann. Cette opération s'effectuant en milieu alcalin, c'est encore à l'éséréthol que nous avons dû nous adresser, à cause de la sensibilité aux alcalis du groupement uréthane de l'ésérine, ou phénolique de l'éséroline. 2gr,5 d'éséréthol, en suspension dans de la soude très diluée sont traités par un poids égal de C^6H^5COCl, versé goute à goutte, sous refroidissement et agitation continuelle. On a soin de maintenir toujours la solution alcaline par des additions ménagées de soude. Le produit durcit de plus en plus et on obtient au bout de trois heures une masse très épaisse, adhérant aux parois, que l'on sépare de la solution surnageante, et que l'on dissout dans l'éther. Ce dernier est d'abord débarrassé de l'éséréthol non combiné, par lavage avec un acide très dilué, jusqu'à cessation de la réaction alcaline puis agité avec de l'acide chlorhydrique au dixième qui s'empare du produit benzoylé. Après alcalinisation et extraction à l'éther, on obtient une masse épaisse, qui devient pulvérulente au contact de l'éther de pétrole.

Le benzoyléséréthol est un produit neutre au tournesol, peu soluble dans les acides très étendus, soluble dans les acides moyennement concentrés et dans tous les solvants organiques, sauf l'éther de pétrole. En solution benzénique $\alpha_D = -51°$.

Une ébullition prolongée avec de la soude alcoolique au dixième le saponifie presque complètement. En reprenant par l'eau et par

l'éther, on retrouve l'acide benzoïque dans la solution aqueuse sodique, tandis que l'éther renferme tout l'éséréthol régénéré. Nous l'avons caractérisé ici encore par sa déviation, son picrate et son chlorozincate.

Hydrate d'ésérine (formule XXIV).

On dissout 2gr,7 d'ésérine base dans la quantité calculée de HCl dilué, et on ajoute une solution concentrée de $NaHCO^3$ en excès, de façon à ce que le volume de la solution ne dépasse pas 40 cc., soit une concentration d'environ 5 0/0. On ne constate d'abord aucune précipitation, mais au bout de quelque temps on voit des lamelles brillantes se déposer. Séchées à l'air elles fondent à 81-82°. Mais maintenues à cette température pendant quelque temps elles finissent par se prendre en masse pour refondre vers 103-106° ; leur pouvoir rotatoire $\alpha_D = -75°$ en solution alcoolique.

Dosage de H^2O. 0gr,508 de ces lamelles, séchées à poids constant à l'air, furent portés pendant 15 à 20 minutes au bain-marie et séchés ensuite à l'étuve à 100° à poids constant. Pesé 0gr,476; soit une perte de poids de 0gr,032. — Calculé pour $C^{11}H^{21}O^2N^3H^2O$: 0gr,0315.

La masse restante fut identifiée avec l'ésérine base ordinaire fondant à 106°.

Les lamelles isolées correspondent donc bien à un hydrate d'ésérine.

N° 158. — Sur le dosage des différentes formes du manganèse contenues dans la terre arable; par M. Gabriel BERTRAND.

(8.10.1924.)

Un grand nombre de recherches ont démontré que des combinaisons du manganèse existent toujours en petites quantités chez les plantes (1).

D'après d'autres recherches le métal en question n'est pas simplement présent d'une manière passive, parce que le sol en renferme et que les plantes absorbent à peu près indifféremment toutes les substances avec lesquelles leurs racines sont en contact, mais il joue, au contraire, un rôle très actif, il est un des éléments indispensables au fonctionnement normal de la plante (2). C'est au plus haut point un élément catalytique (ou oligosynergique) de la cellule vivante (3).

D'autre part, il résulte de nombreux essais culturaux, qu'il y a

(1) G. BERTRAND et Me ROSENBLATT, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**. p. 910, mémoire dans lequel on trouvera un historique de la question.
(2) G. BERTRAND, *Bull. Soc. chim.* (4), 1912, t. **11**, p. 400 et 494 et *C. R.* du Congrès intern. de chim. appl., 1912, t. **28**, p. 30, Conférence reproduite dans *Ann. Inst. Past.*, 1912, t. **26**, p. 852.
(3) *Bull. Soc. sc. hyg. alim.*, 1920, t. **8**, p. 49, note à la fin.

certainement des sols qui ne renferment pas toute la quantité de manganèse, du moins sous la forme assimilable, qu'une bonne récolte est susceptible d'absorber. L'addition d'une proportion convenable d'un sel soluble de manganèse agit alors à la manière d'un engrais. On doit en conclure qu'il est utile à l'agriculteur de connaître ce qu'il y a de manganèse dans ses terres comme il connaît ou doit connaître ce qu'elles renferment d'autres éléments biogénétiques, de phosphore ou de potassium, par exemple.

Enfin, dans les essais culturaux qui viennent d'être rappelés, on a fait des constatations diverses, allant jusqu'aux plus extrêmes; c'est ainsi que, dans certains cas, on n'a obtenu aucun résultat par addition de manganèse, tandis que dans d'autres on a eu des excédents de récolte tout à fait remarquables. Mais, presque jamais, on ne s'est préoccupé de doser, avant ces essais, la proportion de manganèse contenue dans le sol, à plus forte raison de rechercher et de mesurer le degré d'assimilabilité que ce manganèse pouvait offrir aux racines. Il est presque évident que, toutes choses égales d'ailleurs (espèce et race de la plante, nature et quantité de l'engrais, conditions climatiques, flore et faune microbiennes), la différence de composition des sols pourrait déjà suffire à provoquer une telle divergence dans les résultats.

Le manganèse existe dans la terre arable à des états très différents et en proportions très variables. On peut l'y trouver, par exemple, comme carbonate et comme phosphate, c'est-à-dire sous des formes assez facilement solubles dans l'eau chargée d'acide carbonique ou d'autres acides faibles; il peut y en avoir aussi sous des formes organiques plus ou moins complexes, contenues dans les débris végétaux ou liées dans les corps humiques; une partie, généralement la plus importante, s'y rencontre comme oxydes, solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, mais ne pouvant sans doute être utilisés que très lentement par les plantes, à la suite de réactions, soit purement chimiques, soit provoquées par les microorganismes. Enfin, une dernière fraction est encore fortement engagée à l'état de combinaisons résistantes, telles que des silicates. Quand le manganèse est présent dans le sol sous des formes assimilables en proportions suffisantes, il n'y a pas de bénéfice à attendre de l'emploi des engrais manganésés; quand, au contraire, il s'y trouve seulement sous des formes peu accessibles aux plantes, l'apport de petites quantités de combinaisons solubles de manganèse produit des augmentations de récolte extrêmement intéressantes, parfois même surprenantes.

Je crois — et cette manière de voir doit être généralisée à toutes les questions du même genre — qu'on ne pourra utiliser convenablement le manganèse comme engrais et juger de sa valeur pratique en agriculture que lorsqu'on aura effectué des expériences à la base desquelles se trouveront des analyses convenables de sols. Et je propose, pour ces analyses, de doser successivement le manganèse soluble dans l'acide acétique étendu, à la rigueur le manganèse de l'humate, le manganèse soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, enfin, dans certaines recherches plus complètes, le manganèse total, après désagrégation alcaline.

Je m'étais appliqué, autrefois, à doser le manganèse soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique, dans l'intention de me rapprocher davantage des conditions naturelles de dissolution des matériaux nutritifs du sol et je m'étais servi pour cela, avec avantage, d'un appareil à « sparklets ». Après diverses considérations et quelques essais, il m'a paru aussi rapproché des conditions naturelles (1) et, en tous cas, beaucoup plus commode de prendre, au lieu d'eau chargée de gaz carbonique, de l'eau additionnée d'une petite quantité d'un acide faible, et je me suis arrêté à l'emploi de l'acide acétique au centième (2).

Plus récemment, j'ai constaté que la substance organique noire du sol, appelée acide humique, renferme du manganèse, à côté d'autres métaux et métalloïdes. Il pourrait donc y avoir intérêt à doser aussi le manganèse combiné (?) à l'état d'humate. Je décrirai donc le moyen de réaliser ce dosage.

J'ai rappelé qu'une certaine proportion du métal pouvait rester dans les débris végétaux. Comme il n'y a habituellement dans la terre cultivable que peu de ces débris et, d'autre part, que ces débris ne renferment pas beaucoup de manganèse, je ne crois pas qu'il faille attacher une trop grande importance, en général à l'évaluation du manganèse végétal. Si une partie de ce manganèse est soluble dans l'acide acétique ou dans l'ammoniaque, elle sera comptée avec les formes supposées facilement assimilables par la plante; le reste, après combustion, passera dans l'acide chlorhydrique concentré et ne risquera pas d'être confondu avec le manganèse des silicates résistants, dont l'utilisation agricole est probablement trop lente pour avoir une valeur pratique. Je me garde, comme on le remarquera, de détruire les débris végétaux et les matières organiques du sol par le feu avant de procéder au dosage du manganèse soluble dans l'acide acétique étendu ou dans l'ammoniaque, parce qu'alors le carbonate et les combinaisons organiques de manganèse, étant transformés en sesquioxyde, perdraient leur solubilité dans les deux réactifs.

L'expérience a déjà montré que la répartition du manganèse, sous ces différentes formes, varie avec la profondeur (3). Il est donc intéressant, au moins dans certaines recherches, d'analyser la terre par couches horizontales. Enfin, une étude complète commande de ne pas oublier la partie du sous-sol qui est en contact immédiat avec la terre arable. La marche de l'analyse devient alors la suivante.

Prélèvement des échantillons. — L'emplacement ayant été judicieusement choisi, on commence par le défricher en notant la

(1) Les racines peuvent attaquer directement les matériaux solides du sol et cela, non seulement à l'aide de l'acide carbonique, mais encore d'acides plus puissants, organiques et même minéraux.

(2) Les acides tartrique, citrique et oxalique, dont on serait d'abord tenté de faire usage, réagissent moins aisément que l'acide acétique, car ils donnent, notamment avec les carbonates de calcium et de manganèse, des sels peu solubles.

(3) M[lle] S. DULUDGEA. Le manganèse dans le sol de la Roumanie. *Thèse de l'Université de Paris*, 1914, P. LAMBRO, éditeur à Bucarest.

nature et l'aspect de la végétation. On creuse ensuite un fossé assez large pour y pouvoir manœuvrer à son aise et l'on y taille une paroi bien verticale. C'est sur cette paroi que l'on opère les prélèvements, par couches de 15 centimètres d'épaisseur. Si la paroi verticale présente des colorations différentes, on se laisse guider par ces colorations pour le prélèvement des couches, dont on mesure les épaisseurs. Dans le cas, rare en France, de grandes épaisseurs, il n'est pas nécessaire de poursuivre les prélèvements de 15 en 15 centimètres; après les premiers, on continue par couches de 20, de 30 centimètres, voire même davantage. C'est là, évidemment, une affaire d'espèce.

Les échantillons sont, comme d'habitude, séchés à l'air, passés au tamis de 1 millimètre. On note le poids des cailloux et celui de la terre fine. Enfin, pour le dosage du manganèse sous ses différents états, une petite quantité de la terre fine est porphyrisée au mortier d'agate.

Dosage du manganèse soluble dans l'acide acétique étendu. — On introduit un poids connu, environ un 1/2 gramme, de terre séchée et porphyrisée dans un gros tube à essais, puis peu à peu, en chauffant et en agitant, de l'acide acétique dilué au centième, jusqu'à cessation d'effervescence. On ajoute 5 à 10 cc. d'acide dilué, on fait bouillir quelques instants, on laisse déposer, puis on décante le liquide sur un filtre, en évitant le plus possible d'entraîner la partie solide. On épuise ensuite celle-ci en la traitant, à 3 ou 4 reprises, à l'ébullition, par 5 à 10 cc. chaque fois, d'acide acétique dilué. On réunit tous les liquides filtrés, on les évapore à sec dans une capsule de porcelaine et on calcine le résidu de manière à détruire complètement les matières organiques. Après refroidissement, on arrose d'acide chlorhydrique pur et concentré, en léger excès, pour dissoudre l'oxyde de manganèse; on chauffe un instant au B.-M., on ajoute assez d'acide sulfurique au dixième (au maximum 5 cc.) pour transformer tous les chlorures en sulfates, et l'on évapore à la fin à une température plus élevée, jusqu'à production de fumées blanches. A ce moment tout le manganèse extrait par l'acide acétique est à l'état de sulfate. On redissout le résidu au B.-M. dans l'acide azotique (de densité 1,33 dilué de trois fois son volume d'eau) et l'on transvase dans un tube jaugé pour le dosage colorimétrique. On suit alors les indications que j'ai données autrefois à ce sujet (1).

Dosage du manganèse de l'humate. — Si l'on voulait doser le manganèse qui est lié à l'acide humique, on épuiserait la terre provenant de l'opération précédente par de l'ammoniaque étendue, en opérant exactement de la même manière, mais avec de l'ammoniaque au vingtième, voire même au dixième, au lieu d'acide acétique. Il n'est pas nécessaire de poursuivre les extractions

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1911, t. 9, p. 361. Quand il y a trop de fer dont la coloration jaune gênerait le dosage colorimétrique, on ajoute à la solution finale, avant de compléter à 10 cc., un gramme de phosphate acide de potassium pur, qui donne avec le fer un complexe presque incolore.

jusqu'à ce que le liquide soit incolore, mais seulement jusqu'au moment où il n'a plus que la couleur paille. Les liquides filtrés et réunis sont évaporés à sec dans une capsule de porcelaine ou de platine, on passe au four pour détruire la matière organique et l'on redissout le manganèse par l'action successive de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique, suivant la technique ordinaire, avant de procéder au dosage colorimétrique du métal.

Dosage du manganèse soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. — La partie non dissoute, soit dans le premier, soit dans le second dosage, est amenée dans une capsule de porcelaine où on la calcine avec le filtre. Lorsqu'il ne reste plus de charbon, on laisse refroidir, on arrose avec un peu d'acide chlorhydrique pur et concentré et l'on chauffe doucement, en remuant, pour attaquer les combinaisons du manganèse. Du fer se dissout en même temps et colore l'acide en jaune; on évapore à sec, on humecte d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau et l'on décante en évitant d'entraîner les particules solides. On traite encore une ou deux fois le résidu de la même manière, pour bien enlever le manganèse. On additionne les liquides réunis d'une quantité suffisante d'acide sulfurique (1 ou 2 cc.) pour transformer les chlorures en sulfates, enfin on évapore à sec jusqu'à production de fumées blanches et on poursuit le dosage colorimétrique du manganèse comme dans les cas précédents.

Dosage du manganèse total. — On introduit quelques décigrammes de terre séchée et porphyrisée dans un creuset de platine et l'on chauffe quelque temps au rouge sombre pour brûler les matiéres organiques. On ajoute six parties environ d'un mélange équimoléculaire de carbonate de sodium et de carbonate de potassium, on mélange bien avec un fil de platine ou, à défaut, avec une baguette de verre, puis on chauffe, en remuant de temps en temps la masse fondue, jusqu'à désagrégation complète des silicates. Lorsque la fusion est parfaitement tranquille, on retire du feu. Le creuset encore un peu chaud est mis dans un verre contenant de l'eau distillée ; on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à cessation d'effervescence, on transvase dans une capsule de porcelaine et on évapore à sec pour insolubiliser la silice; on humecte d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau et on filtre. La solution est traitée alors par l'acide sulfurique, afin d'obtenir la transformation des chlorures en sulfates, et utilisée pour le dosage colorimétrique total du manganèse.

Pour la présentation des résultats, on pourra donner, soit le manganèse total, soit mieux le manganèse des combinaisons résistantes calculé en retranchant du manganèse total celui qui aura été trouvé dans l'ensemble des dosages précédents.

Observation. — Je n'ai pas cru devoir insister sur certains détails opératoires connus de tous les analystes, en particulier sur les précautions à prendre pour séparer la silice. En troublant les solutions à la fin des dosages, la silice nuit un peu à l'appréciation des quantités d'acide permanganique. Une cause de trouble analogue résulte parfois de la présence d'une quantité excessive de sulfate de calcium. Voici comment on procède pour éviter cet

inconvénient. Quand la transformation du manganèse en acide permanganique est obtenue, on laisse déposer complètement le précipité; on décante ensuite ce qu'on peut du liquide surnageant dans un autre tube, et, sans changer le volume décanté, on compare définitivement la teinte avec la gamme. Pour plus de certitude, si on a laissé déposer longtemps, et que l'on craigne une légère réduction, on réoxyde en chauffant avec un peu de persulfate avant de faire la comparaison définitive des teintes.

N° 159. — Dosage du maltose en présence du glucose par l'emploi de la liqueur de Barfœd ; par P. NOTTIN.

(3.10.1924.)

M. Le Grand (1) a préconisé l'emploi de l'acétate de cuivre acétique (liqueur de Barfœd) (2) pour doser les monoses en présence des bioses réducteurs.

D'après cet auteur, les monoses (glucose, lévulose, galactose) réduisent l'oxyde cuivrique de l'acétate et les bioses (maltose, lactose) ne le réduisent pas. On pourrait donc obtenir la quantité de maltose ou de lactose contenue dans une solution sucrée, par différence entre la somme des monoses et bioses déterminés par la liqueur de Fehling et la quantité de monoses obtenue par la liqueur de Barfœd.

Le mode opératoire de M. Le Grand consiste à chauffer à l'ébullition pendant 3 minutes, dans un vase conique, 5 cc. de solution sucrée (contenant au plus $0^{gr},100$ de sucre) et 15 cc. de liqueur de Barfœd. L'oxydule de cuivre est recueilli sur un filtre ordinaire, et, suivant les indications de M. Gabriel Bertrand, on dose le cuivre volumétriquement par le sulfate ferrique et le permanganate. Une courbe ou une table donne le poids de cuivre réduit en fonction de quantités connues de monoses.

Au cours d'un travail qui sera publié ultérieurement sur l'hydrolyse de l'amidon, j'ai dosé, par cette méthode, de petites quantités de glucose en présence d'un excès de maltose, et j'ai reconnu qu'en réalité le maltose réduisait légèrement la liqueur de Barfœd.

En effet, trois échantillons de maltose, considérés comme purs mais d'origines différentes, auraient contenu du glucose en même quantité. Pour vérifier la pureté de l'un d'entre eux, j'ai fractionné sa solution alcoolique par addition d'éther, ce qui a donné trois précipités sirupeux obtenus successivement, et une quatrième portion restée en solution éthéro-alcoolique. Sur ces quatre fractionnements, j'ai déterminé, d'une part, le pouvoir réducteur vis-à-vis de l'acétate de cuivre, suivant le procédé de M. Le Grand (pouvoir réducteur A), et d'autre part, le pouvoir réducteur vis-à-vis

(1) *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 602.

(2) Liqueur de Barfœd : 1 partie d'acétate neutre de cuivre dans 15 parties d'eau ; à 200 cc. de cette solution, ajouter 5 cc. d'acide acétique à 38 0/0.

du tartrate cupropotassique, suivant la méthode classique de M. G. Bertrand (pouvoir réducteur T). Les résultats sont ramenés à 100 gr. du maltose calculé au moyen du glucose dosé après hydrolyse sulfurique :

	Pouvoir réducteur		Rapport $\frac{A}{T}$	Pouvoir réducteur T en maltose
	A en glucose	T en glucose		
	gr	gr		gr
1er précipité	5,24	52,40	0,100	92,0
2e précipité	5,99	57,52	0,104	100,3
3e précipité	5,97	57,67	0,103	101,0
En solution	6,51	60,41	0,108	105,1

Si les sucres réducteurs A correspondaient à du glucose existant dans l'échantillon, le rapport A/T ne serait pas constant dans les quatre fractionnements. D'ailleurs, si l'on exprime les sucres réducteurs T, non plus en glucose, mais en maltose d'après la table publiée par M. G. Bertrand, on constate que les deuxième et troisième précipités sont certainement du maltose pur. S'il en existe, les traces de dextrine sont concentrées dans le premier précipité, et celles de glucose restent en solution. Les poids absolus des quatre fractionnements étant sensiblement égaux, l'erreur relative, commise en supposant pur l'échantillon de maltose, est 0,4 0/0, c'est-à-dire de l'ordre des erreurs expérimentales.

Ces faits prouvent que le maltose réduit légèrement la liqueur de Barfœd, et que le glucose réel G, contenu dans un mélange, n'est pas égal aux sucres réducteurs A, contrairement aux conclusions de M. Le Grand. En conservant aux lettres A, T et G les significations précédentes, et en désignant par M la quantité réelle de maltose, on peut représenter la réduction de l'acétate de cuivre et celle du tartrate cupropotassique par les deux égalités suivantes :

$$A = G + aM \quad (1)$$

$$T = G + bM \quad (2)$$

dans lesquelles a et b sont deux coefficients à déterminer expérimentalement. De ce système d'équations, on tire :

$$a = \frac{A - G}{M}$$

$$b = a + \frac{T - A}{M}$$

J'ai préparé 18 mélanges, en proportions variables mais connues, de maltose et de glucose purs, et sur chacun d'eux, ainsi que sur

chacun des sucres avant mélange, j'ai déterminé les pouvoirs réducteurs A et T, qui ont permis de calculer les coefficients *a* et *b* pour chaque cas particulier. Les chiffres obtenus sont concordants et fournissent les valeurs moyennes :

$$a = 0{,}070 \qquad\qquad b = 0{,}572$$

1° Le maltose réduit la liqueur de Barfœd comme la réduirait une quantité de glucose égale aux 7/100 du poids du maltose, valeur établie pour une concentration de maltose inférieure à 1 0/0;

2° Le maltose réduit, en moyenne, la liqueur de Bertrand comme la réduirait une quantité de glucose égale à 0,572 du poids du maltose. Ce nombre *b*, qui varie avec la concentration en maltose, peut être calculé à partir des tables de M. G. Bertrand (1):

	Valeurs de *b* (d'après les tables de G. Bertrand)
Pour 107^{mgr},5 de cuivre	0,575
Pour 75^{mgr},7 de cuivre	0,562
Pour 50^{mgr},6 de cuivre	0,551
Pour 25^{mgr},5 de cuivre	0,547

En conséquence dans un mélange contenant environ 0,5 0/0 de sucres réducteurs exprimés en glucose, on peut calculer la proportion de glucose et de maltose, à partir des pouvoirs réducteurs A et T en glucose, déterminés en suivant rigoureusement les modes opératoires indiqués par M. Le Grand et par M. G. Bertrand.

Les égalités (1) et (2) deviennent, en y portant les valeurs numériques ci-dessus obtenues :

(3) $$A = G + 0{,}07\,M$$

(4) $$T = G + 0{,}572\,M$$

En retranchant membre à membre (3) de (4) :

$$T - A = 0{,}502\,M$$

ou $$M = \frac{1}{0{,}502}(T - A) = 1{,}995\,(T - A)$$

La différence des pouvoirs réducteurs vis-à-vis des deux sels de cuivre, multipliée par 1,995 (plus simplement par 2) est égale au maltose.

De l'égalité (3) on tire :

$$G = A - 0{,}07\,M$$

Le pouvoir réducteur vis-à-vis de l'acétate de cuivre, diminué des 7/100 du maltose, est égal au glucose vrai.

Cette méthode de calcul a été appliquée depuis plus d'un an à

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. 35, p. 1285.

des mélanges divers de glucose, de maltose et de dextrine; les résultats sont toujours d'accord avec les observations polarimétriques. Ils sont également concordants avec les indications obtenues en faisant fermenter le mélange de sucres au moyen d'une levure dépourvue de maltase qui attaque le glucose en respectant le maltose.

(Laboratoire de Technologie de l'Institut National Agronomique.)

N° 160. — Une anode économique pour l'électroanalyse rapide; par Arnold LASSIEUR.

(30.9.1924.)

M. Bertiaux a publié récemment, ici-même (*Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 1030; 1924), un mémoire sur un appareil à anode rotative pour l'analyse électrolytique rapide. L'auteur indique que nous avons décrit précédemment, M. Kling et moi, un appareil basé sur le même principe que le sien, mais fait observer que nous l'avons abandonné sans qu'il en connaisse les raisons. Je dois faire observer que les électrodes de M. Bertiaux sont la reproduction presque exacte des nôtres, dont nous avons donné des vues photographiques dans *Chimie et Industrie* (vol. 4 N. 4. 1920). Ceci n'a d'ailleurs aucune importance, car nous ne croyons avoir eu aucun mérite en établissant des électrodes dont la disposition générale est counue depuis longtemps; l'électrode cylindrique rotative n'appartient ni à nous, ni à M. Bertiaux. Nous n'avons par ailleurs nullement abandonné cette électrode qui sert encore pour certains de nos travaux.

Nous avons employé, pour la confection des électrodes, la toile de platine alors que M. Bertiaux voit un avantage à se servir d'une tôle perforée. D'après lui la toile ne peut être soudée à l'armature qui la supporte, d'où fragilité de l'appareil, inconvénient que ne présente pas la tôle. Ce défaut à la vérité est à peu près nul. Nous avons, au Laboratoire Municipal, en service journalier depuis le printemps 1919, une paire d'électrodes en toile de platine. L'anode rotative n'a eu aucun accident et se trouve en parfait état; la cathode a du être refaite, il y a 2 ans, à la suite de la formation malencontreuse d'un alliage et est restée depuis en bon état, on ne peut donc accuser ces électrodes de fragilité. M. Bertiaux déclare que la feuille perforée possède à un degré presque égal les caractéristiques de la toile, à condition que la perforation soit suffisante. Ceci est douteux. Nous avons expérimenté, il y a déjà longtemps, des cathodes perforées du type de la Braun Corporation à Los Angeles. Avec ces électrodes les dépôts obtenus sont beaucoup moins beaux que ceux effectués sur toile. Le cuivre peut être précipité correctement, mais l'antimoine, le zinc et le plomb donnent des dépôts médiocres. Il est facile de comprendre pourquoi. Pour obtenir un bon dépôt, en électrolyse rapide. il faut faire affluer, en quantité aussi grande que possible, les ions à déposer en tous les points de la cathode, on y réussit par agitation de l'électrolyte et l'on conçoit que celle-ci sera d'autant plus efficace que l'électrode s'opposera moins au mouve-

ment du liquide. Une toile à mailles un peu lâches, sera donc bien préférable à une feuille perforée, à moins que les trous de celle-ci soient très rapprochés, ce qui lui enlèvera de la rigidité, surtout quand il s'agit d'une feuille de 0^{mm}.1 d'épaisseur.

Mais enfin le choix de toile ou de feuille perforée a, somme toute, peu d'intérêt et c'est question de préférence personnelle. Il est une autre question d'une importance bien plus grande. Les 2 électrodes de M. Bertiaux pèsent 47 grammes environ, les nôtres, dans leur forme primitive, sont d'un poids sensiblement égal. A l'heure où j'écris ces lignes, le platine iridié à 10 0/0 qu'il faut employer de préférence au platine à cause de sa rigidité, est vendu aux chimistes, environ 100 francs le gramme, de telle sorte qu'une paire d'électrodes coûte environ 4.700 francs, façon en plus. Si pour quelque raison, un accident par exemple, il est nécessaire d'exécuter une nouvelle pièce en utilisant le platine iridié mis hors d'usage, celui-ci n'est repris par les fabricants que pour sa valeur comptée comme platine pur, d'où perte de 15 francs environ par gramme; il y a lieu de tenir compte en plus d'une dépréciation du platine usagé qui n'est échangé contre du neuf qu'avec une ristourne atteignant à l'heure actuelle 1.500 francs par kilogramme. En définitive l'opération se présente ainsi : achat des électrodes : 4.700 francs, frais de transformation ou de réfection éventuelle des électrodes : 775 francs environ. On m'excusera d'agiter des questions aussi dénuées d'intérêt scientifique, mais ce sont elles qui conditionnent notre vie, et aussi nos travaux de laboratoire, sur lesquels la question financière pèse lourdement.

Enfin, M. Bertiaux supporte ses électrodes au moyen de mandrins et porte-mandrins en argent massif. Il a choisi ce métal comme étant peu oxydable et mettant à l'abri de causes d'erreurs qui pourraient survenir, après corrosion de ces pièces, dont des particules viendraient souiller l'électrolyte. Ces mandrins d'argent atteignent sans doute un prix quelque peu élevé, sans que leur besoin se fasse vraiment sentir. Il ne s'agit pas d'employer un métal inoxydable, mais bien un métal résistant à la corrosion par les acides, spécialement l'acide nitrique, fort employé en électrolyse. Or l'argent n'est pas inattaquable par l'acide nitrique et si quelque particule de nitrate d'argent vient à tomber dans l'électrolyte, rien n'est plus fâcheux : l'argent s'électrolysant très facilement et faussant ainsi les dosages, ce qui ne serait pas le cas pour le fer. Nous employons des mandrins d'acier de qualité ordinaire, qui résistent suffisamment, depuis plusieurs années. En tout cas, si on désirait utiliser un métal de grande résistance aux agents chimiques, il ne faudrait pas prendre l'argent, mais plutot un de ces remarquables aciers A. R. C. fabriqués par les Aciéries d'Imphy et qui présentent une résistance presqu'absolue aux acides même concentrés.

Je crois avoir montré que le problème intéressant ne réside pas dans l'élaboration d'électrodes lourdes, mais qu'il consiste plutôt à rechercher les moyens de se libérer autant que possible du platine.

En ce qui concerne les cathodes, on a proposé depuis longtemps déjà l'emploi d'alliages or-platine, de nickel, de cuivre, d'argent, de verre platiné. Tous ces substituts du platine peuvent être intéres-

sants, mais aucun ne résout la question et n'est d'un emploi aussi avantageux que le platine, leur usage ne peut être envisagé qu'en raison de l'économie qui en résulte. Pour diminuer autant que possible le poids de platine utilisé, nous avons M. Kling et moi, fait fabriquer une anode à 2 pales du poids de 9 grammes qui est beaucoup plus économique que notre anode rotative originale ou que celle de M. Bertiaux. Allant plus loin dans cette voie, j'ai trouvé une solution, qui je le crois est satistaisante. La surface de l'anode est sans importance tant qu'elle ne sert pas à recevoir un dépôt. On peut la diminuer à l'extrême et la réduire à presque rien. En pratique, pour l'électrolyse rapide, j'emploie une anode rotative ainsi constituée : sur un agitateur de verre d'une forme telle qu'il permet de communiquer au liquide un mouvement convenable, je fixe un morceau de fil de platine qui peut être assez fin, 3/10 mm. de diamètre par exemple, le fil a pour office de relier l'électrolyte à une borne fixée à la partie supérieure de l'agitateur et destiné à l'arrivée du courant. On voit qu'ici l'anode n'utilise qu'une quantité infime de platine. Cet appareil associé à une cathode, permet toutes les électrolyses possibles avec une anode à grande surface, en employant des courants atteignant plusieurs ampères. Le fil de platine est très convenablement refroidi par le liquide et par la masse métallique servant de borne à laquelle aboutit une de ses extrémités. Je suis certain que ceux de mes collègues qui voudront expérimenter ce dispositif en auront satisfaction. On fera l'observation que sur une telle anode il est impossible d'elfectuer un dépôt et qu'elle ne permet pas l'analyse des bronzes et laitons plombeux, dans lesquels on dose simultanément en cathode, le cuivre à l'état métallique et en anode le plomb sous forme de peroxyde. La chose est exacte, mais il n'est pas du tout nécessaire d'opérer ainsi, le dépôt du plomb en anode est fait habituellement, faute d'une meilleure forme de dosage de cet élément. Le peroxyde de plomb présente en effet plusieurs défauts : 1° Sa composition n'est pas rigoureusement constante, mais à la vérité, elle varie dans des limites si étroites que ce défaut a des effets bieu faibles sur l'exactitude des résultats. 2° C'est une forme de séparation médiocre, car le peroxyde de plomb entraîne facilement des impuretés, spécialement l'antimoine et le bismuth. 3° Il adhère mal à l'électrode dès que le dépôt atteint quelqu'importance.

On a déjà proposé, il y a plusieurs années, de déposer séparément sous forme métallique le cuivre puis le plomb, en opérant en milieu chlorhydrique et en présence d'un réducteur. J'ai fixé les conditions de cette séparation et dans un prochain mémoire je montrerai qu'elle est satisfaisante, rien n'empêche donc d'y avoir recours et l'objection faite à une anode de faible surface est donc sans valeur. J'aurai d'ailleurs l'occasion de montrer qu'une anode à grande surface et à grand pouvoir oxydant est loin d'être toujours avantageuse et qu'en analyse électrolytique on peut tirer certains avantages spéciaux d'une anode peu oxydante.

LES COMPOSÉS ORGANIQUES DU FLUOR

Conférence faite devant la Société chimique de France le 6 juin 1924

Par M. SWARTS
Professeur à l'Université de Gand.

Monsieur le Président,

Les termes flatteurs dans lesquels vous avez bien voulu résumer mon œuvre, fort modeste, me touchent profondément. Si j'étais juge, je récuserais votre témoignage, car il est entaché de partialité. Heureusement cette assemblée, qui vient de m'accueillir si sympathiquement, n'est pas un prétoire, et je suis encore moins un juge. Aussi de vos paroles je veux retenir un autre témoignage, celui de votre amitié; il ne m'est pas moins précieux.

Mesdames, Messieurs,

Je ressens très vivement l'honneur que me fait la Société chimique de France en me permettant d'exposer devant elle l'essence de mes recherches sur les composés organiques du fluor. Honneur dont je ne sais si je suis digne, honneur en tout cas périlleux que celui de parler du fluor devant des auditeurs, dont plusieurs sont de ceux qui ont contribué pour une large part à nous initier à la chimie du fluor, dont beaucoup ont entendu la chaude parole de Moissan, le maître auquel nous devons l'isolement du fluor et l'étude la plus systématique de ses combinaisons.

Sans méconnaître les progrès éblouissants que la physique a apporté à l'atomistique, on est en droit de croire que les physiciens, livrés à leurs seules forces, ne sauraient faire l'étude complète d'un atome. La manière d'être de ce dernier ne se résume pas dans les propriétés que mesure le physicien ; cet atome a surtout pour caractéristique de contracter avec d'autres des combinaisons. Aussi

est-ce l'étude de ce phénomène, celle de l'aptitude réactionnelle de l'atome dans ces associations qui doit nous éclairer, au moins autant, sinon plus, sur son individualité.

Nous chercherons ensuite, en commun avec les physiciens, à trouver l'interprétation électronique de ses allures.

Or, pendant longtemps, on s'est borné presque toujours, à l'étude des combinaisons inorganiques des éléments dans lesquels ceux-ci sont engagés sous forme d'ions, c'est-à-dire possèdent déjà une polarité soit d'ions simples, soit d'ions complexes de constitution assez uniforme, l'élément associé étant presque toujours l'oxygène. Ce n'est guère que dans ces dernières années que l'étude des complexes métalliques a pris de l'extension et nous savons les résultats surprenants de fécondité auxquels cette étude a conduit, surtout au point de vue physico-chimique. Qu'il me soit permis de rappeler ici le magistral exposé de cette question fait par M. Urbain.

Or, parmi les complexes, les plus parfaits sont sans contredit les combinaisons organiques et leur étude complète singulièrement nos connaissances sur les allures des éléments qui interviennent dans leur constitution ; on peut dire qu'elle est indispensable et je suis loin de partager l'opinion de certains chimistes qui estiment que le carbone étant un élément de caractère très spécial, ses combinaisons n'intéressant que médiocrement l'atomiste.

Aussi l'étude des composés organiques du fluor devait-elle présenter un grand intérêt au point de vue général, elle eût du être entreprise, au même titre que celle des autres halogènes. Et cependant, pendant de longues années, ces corps n'ont guère sollicité l'attention des chimistes et ce, pour diverses causes. Ceux que l'on avait isolés, très peu nombreux d'ailleurs, avaient montré une très médiocre aptitude réactionnelle et pour les organiciens purs, seuls sont intéressants les corps qui réagissent facilement. A l'époque où la chimie organique était essentiellement uue science de synthèse, les dérivés bromés et iodés, dans lesquels l'halogène est doué d'une heureuse mobilité, devaient être l'objet de leurs recherches de prédilection.

Lorsque la période héroïque fut passée pour la chimie organique et qu'elle se rattacha derechef plus étroitement, comme au temps de Gehrardt, à la chimie générale, les composés fluorés ne retinrent pas davantage l'attention. Leur préparation est en effet beaucoup plus pénible que celle des composés halogénés correspondants.

Nous disposons pour l'obtention de ces derniers d'une série très complète de méthodes: substitution directe de l'hydrogène par l'halogène, action des hydracides sur les alcools ou les composés non saturés, réaction des combinaisons halogénées du phosphore sur les dérivés hydroxyliques, pour ne citer que les principales: les dérivés halogénés par substitution dans le noyau aromatique se préparant de préférence par la réaction de Sandmeyer. Notre premier objectif doit être de rechercher ce que deviennent ces méthodes lorsqu'on essaye de les appliquer à l'obtention des fluorures organiques.

L'isolement du fluor par Moissan, en 1886, pourrait faire espérer la préparation des composés organiques fluorés par substitution

directe et Moissan lui-même fit de multiples essais dans ce sens Ce fut en vain.

Tous les composés organiques sont des espèces métastables et l'on ne peut les saisir, les isoler qu'en raison de la lenteur avec laquelle évoluent les réactions qui leur donnent naissance. Une accélération trop grande de ces réactions les entraîne presque invariablement vers l'état d'équilibre stable.

Nous observons couramment le fait dans l'oxydation directe à température élevée qui les brûle complètement avec production de CO^2 et de H^2O. L'accélération thermique due au caractère exothermique de l'oxydation est ici, comme on sait, le facteur principal de destruction du complexe organique.

Le fluor, dont l'aptitude réactionnelle est exceptionnelle et qui ne la perd pas à la température d'ébullition de l'hydrogène, réagit avec une telle violence, même aux plus basses températures, que la substance organique est complètement détruite. L'affinité énorme de l'hydrogène pour le fluor entraîne la formation d'acide fluorhydrique avec production simultanée de charbon; si le fluor est en excès, il se fait du tétrafluorure de carbone.

Le phénomène est absolument comparable à la combustion vive et le système évolue directement vers l'état d'équilibre stable.

Les seules méthodes applicables à la préparation des composés organiques fluorés sont les méthodes de substitution par le fluor, soit de l'hydroxyle, soit des halogènes, soit du groupement N^2R des diazoïques.

C'est la substitution de l'hydroxyle qui a été tentée la première, en faisant agir l'acide fluorhydrique sur un alcool ou le fluorure de potassium sur un alcoylsulfate. C'est par le dernier procédé que, en 1835, Dumas et Peligot (1) obtinrent le fluorure de méthyle. Le rendement est toujours médiocre.

L'éthérification directe de l'alcool par l'acide fluorhydrique en solution, même concentrée, n'est pas plus avantageuse, comme Sydney Young l'a montré le premier. Plus tard Meslans (2) parvint à obtenir divers fluorures alcooliques en chauffant en vases clos un mélange d'acide fluorhydrique anhydre et d'alcool. Il constata que l'acide fluorhydrique ne transforme les alcools en fluorures qu'à des températures élevées; les rendements ne deviennent satisfaisants qu'à des températures supérieures à 170°. La réaction est, comme toutes celles de l'espèce, limitée par un équilibre, mais la concentration limite de l'éther formé est inférieure à celle que l'on trouve dans les mêmes conditions pour les autres hydracides. Elle n'atteint en effet que 43 0/0 lorsqu'on opère avec des quantités équimoléculaires d'acide et d'alcool. La réaction se complique en outre de la formation d'oxyde d'éthyle. Comme mode de préparation elle ne saurait être recommandée.

Elle exige l'emploi d'acide fluorhydrique anhydre, l'un des corps les plus pénibles et les plus dangereux à manier que nous connaissions; l'acide aqueux, même concentré, ne produit qu'une éthérifi-

(1) *Liebigs Ann.*, 1.15, p. 59 et *Ann. Chim. Phys.* (2), t. **61**, p. 193.
(2) *Ann. Chim. Phys.* (7), t. **7**, p. 94 et *C. R.*, t. **115**, p. 1020 et 1080.

cation insignifiante. De plus l'opération doit se faire dans un autoclave à revêtement intérieur de platine, ce qui rend l'appareil très coûteux.

Je dirai en passant que les difficultés techniques qui entourent le maniement de beaucoup de composés fluorés minéraux et en particulier de l'acide fluorhydrique, l'impossibilité d'employer des appareils de verre et comme conséquence la nécessité fréquente de se servir d'appareils de platine, de dimensions fatalement restreintes, ont joué un grand rôle dans l'abandon auquel a été laissé l'étude des modes d'obtention des combinaisons organiques du fluor.

L'addition de l'acide fluorhydrique aux hydrocarbures non saturés n'a conduit également jusqu'ici à aucun résultat.

A cet égard l'acide fluorhydrique vient se ranger très naturellement avant l'acide chlorhydrique dans la série des hydracides. On observe en effet que l'aptitude à réagir par addition va en diminuant chez ceux-ci, à mesure que leur poids moléculaire devient plus petit et leur chaleur de formation plus grande. Très prononcée chez l'acide iodhydrique, elle est au contraire médiocre pour l'acide chlorhydrique; on conçoit donc qu'elle soit très faible, sinon nulle, pour l'acide fluorhydrique.

J'ai moi-même eu l'occasion de reconnaître ce dernier fait dans une série d'essais infructueux de préparation des fluorhydrines; j'ai essayé d'appliquer à la formation de ces corps la méthode si connue et si facile d'union des hydracides aux oxydes éthyléniques correspondants.

L'acide fluorhydrique en solution concentrée réagit très nettement sur l'oxyde d'éthylène, mieux encore sur l'épichlorhydrine, mais, fait curieux, il n'intervient que comme catalyseur d'une réaction d'hydratation, l'oxyde éthylénique est transformé en glycol correspondant sans qu'il se fasse trace de fluorhydrine (1).

La réaction des fluorures de phosphore sur les composés hydroxyliques a été peu étudiée. Elle ne paraît pas donner de résultats bien satisfaisants, car il se fait essentiellement des éthers phosphoreux ou phosphoriques et de l'acide fluorhydrique (2). Il convient d'ailleurs d'ajouter que les fluorures de phosphore sont des gaz d'une préparation et d'un maniement assez difficiles, ce qui en a fait écarter l'emploi.

La substitution du chlore, du brome ou de l'iode par le fluor, avec l'intervention de fluorures métalliques convenablement choisis est restée la méthode la plus usuelle pour l'obtention des composés fluorés de la série grasse. Moissan et ses collaborateurs employèrent surtout le fluorure d'argent anhydre (3), et réussirent à préparer ainsi à l'état pur le fluorure d'éthyle et un certain nombre de ses homologues, ainsi que le fluoroforme, le fluorure de méthylène, etc.

Pour substituer le chlore dans les chlorures d'acides, Meslans utilisa également les fluorures d'antimoine et de zinc (4).

(1) *Mémoire de l'Acad. Roy. de Belgique*, t. **51**, p. 1901.
(2) MOISSAN, *C. R.*, t. **107**, p. 240.
(3) Voir notamment *C. R.*, t. **107**, p. 260.
(4) *C. R.*, t. **122**, p. 240.

En règle générale, pour remplacer par le fluor les autres halogènes, portés par une chaîne hydrocarbonée, il faut recourir aux fluorures d'éléments peu métalliques.

Une condition essentielle est l'emploi de produits rigoureusement secs ; à cet égard l'emploi du fluorure d'argent est peu recommandable ; il est déliquescent et sa dessiccation complète constitue une opération longue et pénible.

Il présente en outre le défaut de donner naissance à des combinaisons additionnelles avec le bromure ou l'iodure d'argent, combinaisons très aisément fusibles et qui ne réagissent plus qu'avec une extrême lenteur.

Si l'on peut opérer à froid, la formation de ces sels mixtes ne présente pas grand inconvénient, mais lorsque la réaction doit se faire à des températures supérieures à 100°, ces sels mixtes enrobent le fluorure d'argent inaltéré et la réaction devient très difficile. De plus on est obligé de mettre en œuvre au moins deux molécules de fluorure d'argent pour chaque atome de brome ou d'iode à remplacer, ce qui rend la méthode extrêmement onéreuse.

J'ai remplacé avantageusement le fluorure d'argent par le fluorure mercureux, que l'on prépare facilement à l'état pur en traitant le carbonate mercureux par l'acide fluorhydrique en excès.

En évaporant à sec et séchant dans le vide à 100°, on obtient très aisément en quelques heures, un produit sec et non hygroscopique.

Je considère le fluorure mercureux comme le meilleur agent de fluoruration en vue de la préparation des fluorures d'alcoyles.

Sans parler de sa préparation, incomparablement plus facile que celle du fluorure d'argent, il a l'avantage de ne pas fondre et de ne pas donner lieu à des réactions synthétiques secondaires, que l'on observe presque toujours avec le fluorure d'argent.

C'est ainsi que, lorsqu'on fait réagir ce dernier sur le bromure d'amyle normal, on obtient essentiellement du fluorure de décyle, avec production simultanée d'acide fluorhydrique.

Il se fait d'ailleurs de l'acide fluorhydrique dans la réaction substitutive, aussi bien de AgFl que de Hg^2Fl^2, sur les bromures ou iodures d'alcoyles, mais qui procède d'un autre mécanisme. Elle a lieu par soustraction de cet acide, avec production d'un hydrocarbure éthylénique.

Elle est moins importante avec Hg^2Fl^2 qu'avec AgFl.

C'est par l'emploi du fluorure mercureux que j'ai isolé les fluorures d'amyle, d'heptyle, d'octyle et de cétyle normaux (1), l'acide fluoracétique (2), l'alcool monofluoré (3), l'éther fluorallyléthylique (4) aux dépens des dérivés bromés correspondants. Bien entendu il convient éventuellement de paralyser l'angle hydroxylé par éthérification.

La réaction de substitution fluorée est catalysée d'une manière très intense par l'addition d'une trace d'iode.

(1) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1921, p. 438-457.
(2) *Bull. de l'Acad. Royale de Belgique*, 1896, p.
(3) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1914, p. 7.
(4) *Bull. Soc. chim. de France*, 1919, p. 103.

C'est par une action catalysante du même genre que j'ai réussi à utiliser le trifluorure d'antimoine comme un agent précieux de fluoruration pour l'obtention de dérivés polyhalogénés mixtes.

Au début de mes recherches sur les composés organiques fluorés, j'avais observé que ce fluorure est sans action sur le chloroforme, le tétrachlorure de carbone. J'eus la pensée de le transformer, au moins partiellement, en un dérivé de l'antimoine pentavalent, de manière à le rendre actif, par addition d'une petite quantité de brome. Cet artifice me réussit à merveille et je suis parvenu à obtenir de la sorte un grand nombre de dérivés polyhalogénés mixtes (1). Le schéma de la réaction est le suivant :

$$SbFl^3 + Br^2 = SbFl^3Br^2$$

$$SbFl^3Br^2 + 3XBr = 3XFl + SbBr^3 + Br^2$$

Le brome agit comme catalyseur, il est constamment régénéré, le pentabromure d'antimoine n'ayant qu'une existence précaire.

L'instabilité du bromofluorure d'antimoine ne m'a pas permis de l'isoler, mais si l'on est en droit d'affirmer la formation d'un tel corps, c'est parce que j'ai pu préparer un composé similaire $SbCl^3Fl^2$ (2), lequel se comporte également comme un agent de fluoruration très énergique vis-à-vis des composés polychlorés.

La facilité avec laquelle se fait la substitution fluorée dépend nécessairement de la nature du dérivé chloré ou bromé choisi. Jusqu'à présent je ne suis parvenu à la réaliser que dans les combinaisons portant plus d'un atome d'halogène sur un même atome de carbone.

C'est ainsi que le bromure d'éthylène ne réagit pas, tandis que le tribrométhane $CHBr^2$-CH^2Br se laisse facilement fluorer pour donner le dibromfluoréthane $CHBrFl$-CH^2Br et le difluorbrométhane dissymétrique $CHFl^2$-CH^2Br.

Car fait curieux, la présence d'un atome du fluor favorise la substitution fluorée des atomes de brome voisins. On observe par exemple que la vitesse de substitution est plus grande dans $CHBrFl$-CH^2Br que dans $CHBr^2$-CH^2Br.

Quand je disais à l'instant que la fluoruration n'est pratiquement possible par la méthode au fluorure d'antimoine additionné de brome que dans les cas où un atome de carbone porte plusieurs atomes d'halogène, il ne s'agit donc pas de plusieurs atomes de l'halogène à substituer; ce dernier peut être unique, à la condition d'avoir pour voisin immédiat un atome de fluor.

Il est cependant un fait curieux. Si la présence d'un atome de fluor favorise la substitution fluorée de l'atome de brome immédiatement adjacent, le voisinage de 2 atomes de fluor la rend singulièrement difficile. Ni dans $CHBrFl^2$, ni dans CH^2Br-$CBrFl^2$, il ne m'a été possible de substituer l'atome de brome voisin des 2 atomes de fluor. Il est même curieux que dans ce dernier on puisse rem-

(1) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1897.
(2) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1895.

placer l'atome de brome du CH^2Br par le fluor, et l'intervention de $SbFl^3 + Br^2$ ou de AgFl, tandis que dans le dibromdifluoréthane-1.1.2.2, $CHBr^2$-$CHFl^2$, obtenu lui-même par substitution fluorée dans le tétrabromure d'acétylène, je ne suis pas parvenu à réaliser une substitution dans le chaînon $CHBr^2$ intact.

C'est en raison de la difficulté de remplacer le brome par le fluor daus le groupement $CBrFl^2$ (ou $CClFl^2$) que j'ai vainement cherché pendant de longues années à obtenir des dérivés aliphatiques renfermant le chaînon CFl^3.

On peut évidemment chercher à expliquer les anomalies par l'existence de liaisons auxiliaires, de valences résiduelles rendant l'atome de brome plus ou moins mobile, mais ces interprétations ne seront en général que la paraphase de faits observés.

Les dérivés polychlorés du toluène dans la chaîne latérale, que l'on peut assimiler à des dérivés aliphatiques, se prêtent très aisément à la substitution fluorée, à l'intervention du fluorure d'antimoine et il n'est pas nécessaire de faire intervenir un catalyseur (1). Ici encore on constate que la substitution est plus rapide dans CCl^2Fl que dans CCl^3, mais et à l'encontre de ce que j'avais observé pour $CHBr^3$ et $CHCl^3$, la substitution totale est particulièrement facile; si bien que lorsqu'on fait réagir 2 molécules de $SbFl^3$ sur 3 molécules de $C^6H^5CCl^3$, on obtient plus de $C^6H^5CFl^3$ que de $C^6H^5.CClFl^2$.

L'obtention des composés aromatiques fluorés dans l'anneau se fait exclusivement par l'intervention des diazoïques. Les premières tentatives faites pour obtenir le fluorbenzène ou ses homologues, par l'action de l'acide fluorhydrique sur les sels de diazonium restèrent infructueuses. Mais on obtint des résultats satisfaisants par l'emploi des dérivés diazoaminés. C'est en opérant de cette manière que Schmidt et Gehun parvinrent, en 1870, à isoler l'acide *m*-fluorbenzoïque (2).

Paterno et Olivieri (1882) (3) préparèrent par le même procédé les trois acides fluorbenzoïques aux dépens des acides diazoaminobenzoïques.

Ils obtinrent le fluorbenzène et le fluortoluène en chauffant en vase clos avec de l'acide fluorhydrique le produit de diazotation des acides amino-sulfoniques (4).

L'acide parafluorsulfonique avait été entrevu par Lenz quelques années auparavant; il l'avait obtenu par l'action de l'acide fluorhydrique sur le diazoïque de l'action sulfanilique (5).

Quelques années plus tard (1885), Wallach et Heussler obtinrent une série importante de composés aromatiques fluorés (6) dans le noyau, notamment le fluorbenzène, le fluortoluène, le fluorphénol.

(1) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1898, p. 375 et 1920, p. 389.
(2) *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **1**, p. 349.
(3) *Gazz. chim. ital.*, t. **12**, p. 85.
(4) *Ibid.*, t. **13**, p. 533.
(5) *D. ch. G.*, t. **10**, p. 1135.
(6) *Lieb. Ann.*, t. **235**, p. 258 et t. **243**, p. 219.

Ils faisaient agir l'acide fluorhydrique sur les diazoaminopipéridides correspondantes.

$$C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}NHC^5H^{10} + 2HFl = C^6H^5Fl + N^2 + NC^5H^{11}HFl$$

Le rendement n'est pas très rémunérateur; il ne dépasse en moyenne pas 30 0/0 et le prix élevé de la pipéridine qu'il faut récupérer rend l'opération assez peu avantageuse au point de vue pratique.

En 1898 Valentiner et Schwarz firent breveter un procédé de préparation de combinaisons organiques fluorées, consistant à faire agir un sel de diazonium sur un grand excès d'acide fluorhydrique concentré.

L'emploi de l'acide chlorhydrique doit être rejeté ; il se fait toujours une certaine quantité de dérivé chloré, parfois difficile à séparer du composé fluoré.

Ils employaient le chlorure ou le sulfate de diazonium. Ce dernier fut employé également par Holleman et Bukman qui, en 1904 (1), reprirent l'étude de cette réaction.

J'ai reconnu qu'il est plus avantageux (2) de diazoter directement en solution fluorhydrique, comme l'a proposé M. Holleman, à la condition de mettre en œuvre un excès très important d'acide fluorhydrique concentré : 20 molécules environ d'acide à 50-60 0/0 pour une molécule d'aniline. Pour la fluoruration des nitranilines la proportion d'acide doit être plus forte encore ; 30 à 40 molécules pour une molécule d'aniline si l'on veut éviter la formation d'un diazoamino composé, provoquée par l'hydrolyse du fluorure de la base.

On opère dans des appareils de cuivre, de plomb, ou, ce qui vaut beaucoup mieux, d'argent.

Le cuivre doit être rejeté dans certains cas, notamment dans la fluoruration des tétraniliues; il catalyse la formation de produits résineux, lors de la décomposition de la solution du diazoïque par la chaleur; l'addition de cuivre réduit, ce catalyseur si efficace préconisé par Gatterman pour la préparation des dérivés chlorés ou bromés détermine une résinification presque totale.

La méthode ne paraît pas applicable aux anilines portant un substituant inorganique en orthoposition. Je ne suis pas parvenu à diazoter en milieu fluorhydrique l'acide o-aminobenzoïque, l'ortholluoraniline et l'orthonitraniline, malgré de nombreuses tentatives faites dans des conditions variées. Par contre la fluoruration de l'orthophénitidine réussit parfaitement.

Telles sont les principales méthodes d'obtention des dérivés organiques fluorés; inutile d'ajouter que le fluor une fois introduit dans la molécule, les méthodes générales de la chimie organique pourront être appliquées à la création de l'un ou l'autre angle fonctionnel.

Après avoir résumé leurs méthodes d'obtention, j'ai à décrire les allures générales des composés organiques du fluor.

(1) *Rec. des trav. chim.*, t. **23**, p. 135.
(2) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1913, p. 241.

L'aptitude réactionnelle de ceux-ci est déterminée essentiellement par deux caractéristiques : la très grande affinité du carbone pour le fluor et l'affinité plus grande encore de ce dernier pour l'hydrogène.

A la première est due la stabilité remarquable des combinaisons organiques du fluor et leur médiocre aptitude à réagir par l'angle fluoré sur des molécules étrangères ; on dirait mieux en d'autres termes, la médiocre intensité du champ extérieur de cet angle. Même la puissante affinité du fluor pour le silicium n'intervient guère, au moins aux températures peu élevées et l'on peut conserver presque indéfiniment les composés organiques fluorés dans des récipients de verre.

Quelquefois cependant, il convient d'en tenir compte et l'anhydride silicique peut, dans certains cas, jouer vis-à-vis de ces composés un rôle analogue à celui des oxydes métalliques à l'égard des chlorures.

Telle est notamment son action sur $C^6H^5.CClFl^2$ qui, à 200°, est transformé en chlorure de benzoyle (1) ; de même elle provoque la formation de phénylcarbylamine aux dépens du trifluoracétate d'aniline (2).

$$4\,C^6H^5NH^2 + 4\,CFl^3CO^2H + 3\,SiO^2 =$$
$$4\,CO^2 + 4\,C^6H^5\text{-}N{=}C: + 3\,SiFl^4 + 6\,H^2O$$

La stabilité des liaisons du fluor au carbone se traduit non moins nettement par leur résistance à l'action des métaux, de l'eau, des bases.

Si je suis parvenu à obtenir un organomagnésien aux dépens du fluorure d'amyle (3), la réaction est néanmoins excessivement lente et il faut plus d'une semaine pour qu'elle s'achève. Les fluorures d'alcoyles résistent d'autre part d'une manière presque absolue à l'action des bases et à celle de l'hydrogène naissant.

Cette résistance caractéristique de la liaison fluor-carbone se décèle plus nettement encore lorsque dans la molécule se trouve un autre halogène, par exemple dans le difluorbrométhane $CHFl^2.CH^2Br$ qui est en fait le bromure de difluoréthyle.

Seul l'atome de brome y est réellement mobile ; l'action des oxydes métalliques en présence de l'eau le transforme en alcool bifluoré (3), celle de l'ammoniaque en difluoréthylamine (4).

Cet alcool bifluoré ressemble d'une manière étonnante à l'alcool éthylique ; il a toutes les allures d'un alcool primaire et je n'ai pu lui en reconnaître d'autres.

De même, les fluoralcoylamines sont bien différentes des amines chlorées ou bromées du même type.

On sait que ces dernières sont extrêmement instables et n'ont pu être obtenues qu'à l'état de sels. Leurs congénères fluorées se con-

(1) *Mémoire de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1900, t. 61.
(2) *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1921, p. 302.
(3) *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1902, p. 731.
(4) *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1904, p. 762 et 955.

servent au contraire parfaitement et je vous présente un échantillon de difluoréthylamine $CHFl^2.CH^2.NH^2$ préparé depuis vingt ans.

La stabilité des liaisons du fluor au carbone m'a permis de réaliser des réactions que l'on n'eut pas songer à essayer avec les dérivés similaires des autres halogènes.

J'avais vainement tenté d'isoler l'acide trifluoracétique par substitution fluorée aux dépens des éthers trichloracétique ou tribromacétique. Je suis parvenu à le préparer, avec un rendement excellent, en oxydant la trifluortoluidine $CFl^3.C^6H^4.NH^2$ par l'acide chromique (1).

J'ai réussi la condensation de l'éther fluoracétique $CH^2.Fl.CO^2.C^2H^5$ avec l'aldéhyde benzoïque en présence de sodium, avec obtention d'acide α-fluorcinnamique $C^6H^5.CH{=}CFl.CO^2H$ (2) et je viens d'isoler l'éther trifluoracétylacétique $CFl^3.CO.CH^2.CO^2.C^2H^5$ par une condensation analogue.

L'instabilité de l'acide acétylacétique est bien connue ; par contre j'ai isolé l'acide trifluoracétylacétique aux dépens de son éther éthylique ; cet acide se laisse distiller sous pression réduite et l'échantillon que vous avez sous les yeux nous prouve sa stabilité.

J'ajouterai en passant que la préparation facile du trifluortoluène $C^6H^5.CFl^3$ me fournit ainsi le moyen d'arriver aux dérivés aliphatiques renfermant le groupe CFl^3, que j'avais vainement cherché à obtenir par d'autres voies.

Un fait saillant dans les allures des dérivés organiques et du fluor est leur stabilité croissante avec l'accumulation des atomes de fluor sur un même atome de carbone et nous verrons plus loin que les données thermochimiques que j'ai réunies confirment cette proposition.

Parmi les preuves multiples que j'en pourrais produire, aucune n'est plus démonstrative à cet égard que l'étude de la série des dérivés fluorés du toluène C^6H^5 CH^2Fl, $C^6H^5.CHFl^2$, $C^6H^5.CFl^3$.

Dans le premier s'observe une telle mobilité que je n'ai pu le conserver que quelques heures après l'avoir très péniblement isolé. Il se transforme complètement en acide fluorhydrique et en polybenzylidène de Gladstone $(C^6H^5CH)^x$.

Le deuxième, beaucoup plus robuste, ne résiste cependant pas à l'hydrolyse, tandis que le trifluortoluène est d'une stabilité exceptionnelle, qui contraste singulièrement avec l'aptitude réactionnelle si marquée du chloroforme benzoïque. C'est ainsi notamment que j'ai pu le chauffer en vase clos pendant 3 jours à 150° avec HCl à 10 0/0 sans qu'il se fît traces d'acides benzoïque et fluorhydrique.

L'affinité du fluor pour l'hydrogène est la deuxième déterminante essentielle des propriétés des composés organiques fluorés.

Elle se traduit par la tendance à la production d'acide fluorhydrique *à l'intérieur de la molécule*, laquelle se manifeste notamment par la dissociation très aisée des fluorures d'alcoyles secondaires, à la distillation, avec formation d'alcoylènes, alors que les chlorures correspondants, beaucoup moins volatils, se laissent dis-

(1) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1922, p. 343.
(2) *Bull. Soc. chim. de France*, 1919, p. 325.

tiller sans décomposition. Cette instabilité est telle que je ne suis pas parvenu à obtenir le fluorure de cyclohexyle, qui se décompose en cyclohexène et HFl au moment où il se forme.

Cette formation aisée d'acide fluorhydrique n'est pas contradictoire avec la résistance des dérivés fluorés à l'action réductrice de l'hydrogène naissant. J'ai insisté à l'instant sur le fait que c'est à l'intérieur même de la molécule qu'intervient l'affinité du fluor pour l'hydrogène, et la manière dont se comportent les dérivés fluorés quand on les soumet à l'hydrogénation catalytique est probante à cet égard.

Tous les dérivés aliphatiques fluorés que j'ai étudiés sont réfractaires à l'hydrogénation en présence du noir de platine, à la température ordinaire, on sait que les dérivés chlorés se laissent au contraire réduire facilement.

Le triorfluortoluène $C^6H^5CFl^3$ est par contre hydrogéné très aisément avec production de $C^6H^{11}CFl^3$, le chaînon CFl^3 est complètement épargné (1).

Les composés aromatiques fluorés dans le noyau se comportent autrement; le fluor disparaît sous forme d'acide fluorhydrique et il se fait un dérivé du cyclohexane. C'est ainsi que le fluorbenzène devient C^6H^{12}, $Fl.C^6H^4.CH^3$ $C^6H^{11}CH^3$, l'acide fluorbenzoïque se transforme en acide hexahydrobenzoïque (2) et les fluoranilines des cyclohexylamines. Mes recherches sur l'hydrogénation des fluoranilines ne sont pas terminées, mais j'ai pu établir que la formation d'acide fluorhydrique n'est pas primaire; c'est le dérivé fluoré de la cyclohexylamine qui, au moment de sa formation, perd la molécule de l'hydracide; la production de ce dernier est due par conséquent au champ intramoléculaire de l'atome de fluor et non à son champ extérieur.

C'est le même champ intérieur qui entraîne une exaltation souvent remarquable de la mobilité de certains atomes ou groupements voisins du fluor, et notamment des halogènes. A titre d'exemple, je citerai la sensibilité à l'hydrolyse de $C^6H^5CClFl^2$ et de $CHBrFl.CO^2H$, beaucoup plus marquée que celle du chlorure de benzyle ou de l'acide dibromacétique.

Dans les deux cas, j'ai pu montrer par l'étude cinétique de la réaction que celle-ci a lieu en deux phases :

$$R^2\text{-}\underset{\diagdown Fl_2}{C}\text{—}Br + OH' = R^2\text{-}C\begin{cases} OH \\ Fl \end{cases} + Br'$$

$$R^2\text{-}C\begin{cases} OH \\ Fl \end{cases} = R^2\text{-}C{=}O + HFl$$

Mais c'est surtout vis-à-vis de l'hydrogène hydroxylique que le fluor manifeste une action exaltatrice puissante, comme je l'ai

(1) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1920, p. 399,
(2) *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 1920, p. 399 et 1923, p.

démontré par l'étude de la série complète des acides fluoracétiques, fluochlor- et fluorbromacétiques (1).

Alors que l'acide fluorhydrique est, à l'encontre des trois autres hydroacides halogénés, un acide faible, le fluor est celui qui des quatre halogènes qui exalte le plus la fonction acide dans les acides organiques : l'acide trifluoracétique est le plus fort de tous les acides organiques.

Le tableau I démontre nettement ce fait ; la constante d'ionisation des acides acétiques trihalogénés ne pouvant se calculer avec précision, en raison de l'importance de l'ionisation, j'ai donné pour ces acides le coefficient d'ionisation à la concentration 1/32ᵉ normale.

TABLEAU I.

Acides monohalogénés	Constante d'ionisation K	
CH^3-CO^2H	0.00183×10^{-2}	
CH^2Fl-CO^2H	0.218×10^{-2}	
CH^2Cl-CO^2H	0.156×10^{-2}	
CH^2Br-CO^2H	0.158×10^{-2}	
CH^2I-CO^2H	0.076×10^{-2}	
Acides dihalogénés		
$CHFl^2$-CO^2H	5.74×10^{-2}	
$CHCl^2$-CO^2H	5.14×10^{-2}	
Acides trihalogénés	Coefficient d'ionisation ($C = 1/32^e$)	
CFl^3-CO^2H	0.943	$K = \infty\ 50 \times 10^{-2}$
$CClFl^2$-CO^2H	0.936	
CCl^2Fl-CO^2H	0.926	
CCl^3-CO^2H	0.901	$K = \infty\ 30 \times 10^{-2}$
CBr^2Fl-CO^2H	0.930	
CBr^3-CO^2H	0.887	
$CBrCl$-Fl-CO^2H	0.907	
CBr^3Cl-CO^2H	0.901	

La même exaltation se retrouve dans l'éther trifluoracétylacétique $CFl^3CO.CH^3.CO^2Et$. Le caractère acide des énols est en général peu prononcé, et l'éther trifluoracétylacétique se comporte comme un acide plus fort que l'acide acétique.

Si le fluor donne plus de mobilité à l'hydrogène ionisable, auquel il n'est dans nos formules de structure rudimentaires, pas directement adjacent, il n'agit pas de même vis-à-vis de l'hydrogène hydrocarboné auquel il est associé sur le même atome de carbone. Il le rend au contraire plus réfractaire à la substitution ; c'est ainsi que l'acide difluoracétique ne se laisse que très difficilement bromer, je ne suis pas parvenu à bromer le composé $CHBr^2$-$CHFl^2$. La présence du fluor dans une molécule assure d'ailleurs, très souvent, une stabilité supérieure à celle des dérivés non substitués corres-

(1) La première réaction se fait avec une vitesse finie; la seconde est instantanée, si bien que la transformation est du type bimoléculaire et non trimoléculaire.

pondants. Je rappellerai ce que j'ai dit plus haut des fluoralcoylamines, de l'acide trifluoracétylacétique. Les exemples pourraient être multipliés : Aiusi les dérivés fluorbromés et fluoracides sont plus résistants à l'action de la lumière ou de la chaleur que leurs correspondants non fluorés. L'iodure de difluoréthyle est à peu près inaltérable à la lumière diffuse; tandis que $CH^2Br.CHBr^2$ n'est distillable sans décomposition que sous pression réduite, $CHBrFl.CHBr^2$ peut être chauffé à la même température sans dissociation appréciable. Je vous présente ici quelques échantillons de dérivés polybromés et fluorés de l'éthane, préparés depuis des années et qui, sans qu'il lût pris de précautions spéciales pour les protéger contre l'action de la lumière, se sont conservés sans trace d'altération.

Si l'on passe à l'étude des dérivés aromatiques fluorés dans l'anueau, on constate quelques différences avec les allures du fluor dans les chaînes grasses.

Son aptitude à réagir n'est plus aussi sensiblement inférieure à celle de ses congénères, laquelle est d'ailleurs, comme chacun sait, médiocre, encore qu'il existe des échelons dans la médiocrité. Et même dans certains cas, il devient plus mobile que le chlore; notamment lorsqu'il se trouve placé eu position ortho par rapport à NO^2, comme je l'ai montré dans l'étude des deux isomères mononitrés du *p*-chlorfluorbenzène (1). Il se laisse, dans ces conditions, très aisément remplacer par NH^2 ou OCH^3 par l'intervention de l'ammoniaque ou de l'alcoolate de sodium. Je rappelle aussi la facilité avec laquelle il est enlevé par hydrogénation catalytique. Comme substituant, son pouvoir d'orientation est très inférieur à celui du chlore (2) et du méthyle (3), et il semble bien qu'il se classe le dernier parmi les substituants de première classe, c.-à-d. ceux qui orientent en para-ortho. J'aurai l'occasion de revenir plus loin sur ce point.

Thermochimie des composés organiques fluorés.

Si l'étude des propriétés chimiques des combinaisons organiques fluorés démontre la solidité des liaisons du carbone au fluor, elle n'en donne pas la mesure. Et, à défaut de la mesure d'énergie libre qu'entraîne la substitution de l'hydrogène par le fluor, encore inaccessible, il reste la ressource de la détermination des variations d'énergie interne qu'entraîne la substitution.

Il n'existait aucune donnée thermochimique relative aux composés organiques fluorés; j'ai entrepris une étude aussi systématique que possible de leurs chaleurs de combustion et il est un nombre assez important de composés fluorés que j'ai cherché à isoler dans le but essentiel de les étudier au point de vue physicochimique. Ces déterminations exigent quelques modifications dans la technique expérimentale, en raison de la transformation inté-

(1) *R. tr. ch. P.-B.*, 1916, p. 131.
(2) *Ibid.*
(3) SLINDER, *Ibid.*, 1906, p. 332.

grale du fluor en acide fluorhydrique, et sur lesquelles je crois inutile d'insister ici. J'ajouterai seulement qu'il est nécessaire que la substance composé fluoré renferme au moins autant d'atomes d'hydrogène que le fluor.

Je n'entrerai pas dans le détail de tous les résultats que j'ai obtenus et me bornerai à signaler les faits les plus saillants (1).

La variation d'énergie interne qui accompagne la substitution de l'hydrogène par le fluor n'est pas constante.

Dans les fluorures d'alcoyles, elle est de 16 calories en moyenne ; de 17,5 dans l'alcool monofluoré. Le voisinage du carboxyle l'abaisse; celui du radical NH^2 l'élève fortement, comme on peut s'en convaincre par la lecture du tableau II.

Tableau II.

	Chaleur de substitution (Cal)
CH^2Fl-CH^2OH	17,35
$CH^2Fl-CO-OC^2H^5$	19,9
$CH^2Fl-CO-NH^2$	19,8
$CHFl^2-CH^2OH$	21,5
$CHFl^2-CO-OC^2H^5$	18,4
$CHFl^2-CH^2NH^2$	23,5
$CHFl^2-CONH^2$	21,8

et pour la comparaison entre les deux isomères :

	Cal
$CHFl^2-CH^2-O-CO-CH^3$	22,5
$CHFl^2.CO-O-C^2H^5$	18,4

Mais un autre fait saillant est l'augmentation de la chaleur de substitution avec le nombre d'atomes de fluor fixés dans le même atome de carbone. comme le montre le tableau III.

Tableau III.

	Chaleur de substitution
$CH^3-CO^2-C^2H^5$ / $CH^2Fl-CO^2-C^2H^5$	15,9
$CH^2Fl-CO^2-C^2H^5$ / $CHFl^2-CO^2-C^2H^5$	20,9
$CHFl^2-CO^2-C^2H^5$ / $CFl^3-CO^2-C^2H^5$	25,2
CH^3-CH^2-OH / CH^2Fl-CH^2-OH (2)	17
CH^2Fl-CH^2-OH / $CHFl^2-CH^2-OH$	26
CH^3-CH^2-O-Ac / CH^2Fl-CH^2-O-Ac	18,8
CH^2Fl-CH^2-O-Ac / $CHFl^2-CH^2-O-Ac$	25,9

(1) Un exposé d'ensemble de mes recherches sur la thermochimie des composés organiques du fluor a paru dans le *Journ. Chim. Phys.*, 1919.

(2) Les chaleurs de substitution dans l'alcool et l'alcool monofluoré ne sont pas absolument comparables : j'ai montré (*Bull. de l'Ac. Roy. de Belgique*, 1902, p. 731), que l'alcool est plus associé que l'alcool

Le même phénomène s'observe pour les dérivés bi- et trifluorés du toluène : La chaleur de substitution fluorée atteint 206 cal. par atome de fluor dans le difluortoluène $C^6H^5CHFl^2$; tandis que la chaleur de formation du trifluortoluène est supérieure de 2,68 calories à celle du dérivé bifluoré. N'étant pas parvenu à conserver le fluorure de benzyle, je n'ai pu m'assurer que les deux atomes du fluor du fluorure de benzylidène sont énergétiquement équivalents. C'est peu probable, puisque les trois atomes de fluor du fluoroforme phénylique ne le sont pas.

Comme, dans une chaîne grasse, la variation énergétique de substitution croît d'environ 5 calories par atome de fluor introduit sur le même atome de carbone, il est à présumer que les chaleurs de substitution progressive dans un hydrocarbure sont respectivement de 17, 22, 26. Si la même progression se poursuit, il en résultera que CFl^4 doit avoir une chaleur de formation supérieure de 90 calories à celle du méthane, soit 110 calories. C'est-à-dire supérieure de 16 calories à celle de CO^2, et le tétrafluorure de carbone est certainement la plus exothermique de toutes les combinaisons du carbone.

Ces données thermochimiques sont à retenir à plus d'un autre titre.

Dans l'action du fluor la substitution fluorée donne lieu à un dégagement de chaleur dû : 1° au remplacement du fluor par l'hydrogène; 2° à la formation d'acide fluorhydrique. Le premier phénomène dégage en moyenne 20 calories, le second 40 cal., c.-à-d. que la réaction :

$$XH + Fl^2 = XFl + HFl$$

donne lieu à la production de 60 cal. et que la transformation du méthane en CFl^4 en dégagerait 240, probablement plus encore, comme on vient de le voir.

Une réaction aussi fortement exothermique, qui n'est comparable qu'aux transformations les plus violentes de la chimie inorganique, doit provoquer une accélération thermique énorme qui, donnant à la transformation, comme l'a montré Moissan, une allure explosive, l'entraîne à franchir sans étapes la région des équilibres métastables et amène la destruction complète de la molécule organique, avec formation d'acide fluorhydrique et de tétrafluorure de carbone. Ainsi s'explique qu'on ne soit pas parvenu à réaliser la substitution fluorée par voie directe.

Il importe de remarquer que dans la substitution fluorée directe, l'appoint essentiel de l'énergie dégagée est dû à la production d'acide fluorhydrique, dont la chaleur de formation est beaucoup plus élevée que celle des autres hydracides.

Aussi la formation d'un composé éthylénique par soustraction d'une molécule d'hydracide sera-t-elle plus exothermique aux dépens d'un fluorure d'alcoyle que d'un chlorure ou d'un bromure;

bifluoré; l'association disparaissant dans les éthers, la comparaison des chaleurs de formation des éthers acétiques fluorés fournit des éléments plus sûrs.

réciproquement, la fixation de l'acide fluorhydrique sur une liaison éthyléuique sera beaucoup plus difficile sur une liaison éthylénique que celle des acides chlorhydrique ou bromhydrique et en fait, on ne connaît, comme je l'ai dit plus haut, aucun exemple. La réaction $C^2H^5Hal = C^2H^4 + HalH$ absorberait 16 calories si elle se fait aux dépens d'un fluorure d'éthyle, 31 cal. pour le chlorure, 335 cal. pour le bromure d'éthyle.

Il n'est dès lors pas surprenant que certains fluorures d'alcoyles, notamment ceux qui dérivent d'alcools secondaires, se dissocient facilement à la distillation, alors que les chlorures et bromures correspondants, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé, distillent sans décomposition sensible. Mais ce qui peut paraître surprenant, c'est que la plupart des composés fluochlorés ou fluobromés, soumis à l'action de la potasse alcoolique, perdent HCl ou HBr, plutôt que HFl; je n'ai rencontré que deux exceptions fournies par $CHFl^2.CHBr^2$ et $CHFl^2\text{-}CHBr^2$, pour tous les autres, même $CHBrFl\text{-}CBrFl^2$, l'action de la potasse alcoolique n'entraîne pas l'angle fluoré.

Cette anomalie apparente s'explique par le fait qu'il y a deux facteurs qui interviennent dans une réaction de l'espèce; la valeur énergétique de la transformation et les vitesses relatives des deux transformations possibles. C'est le dernier facteur qui est prédominant dans le cas actuel. Des deux réactions :

$$XCBrFl\text{-}CHX^2 + KOH \rightarrow XCBr{=}CX^2 + KFl + H^2O$$
$$\searrow XCFl{=}CX^2 + KBr + H^2O$$

la première évolue si lentement que la seconde est achevée avant que la première ait pris une importance sensible.

Cette lenteur que manifestent les composés fluorés à réagir sur des molécules extérieures est certainement due à la grande densité du champ de force C-Fl; et la faible dispersion des lignes de force empêche ainsi la captation des atomes des molécules voisines. Ce n'est qu'à de rares intervalles que le champ de force de l'atome de fluor, par un apport d'énergie suffisante acquiert temporairement un degré de dispersion assez grand pour réagir, que le complément critique, selon Marcelin et J. Perriu, est atteint. J'espère pouvoir revenir tout à l'heure sur ce point.

Cette digression m'a écarté du sujet que je développais et qu'il importe que je reprenne encore. Je n'ai parlé jusqu'à présent que des dérivés fluorés aliphatiques : la thermochimie des composés aromatiques n'est pas moins intéressante.

La chaleur de substitution du premier atome d'hydrogène pour le fluor dans le benzène est de $16^{cal},8$, soit sensiblement égale à celle que j'ai observée pour la substitution fluorée dans les composés éthyléuiques.

Mais la présence de tout substituant dans le noyau benzénique apporte à cette chaleur de substitution un incrément positif ou négatif. C'est la recherche de ces variations qui ont essentiellement attiré mon attention; mais pour juger de leur signification il con-

venait de les comparer aux phénomènes similaires observés pour d'autres substituants et de rechercher notamment l'influence de l'isomérie.

Ce travail n'a pas été fait avec méthode, car la plupart des thermochimistes ont cherché à établir des constantes thermochimiques pour chaque substituant, plutôt que de déceler des différences. Les données expérimentales ne sont pas assez nombreuses, souvent pas assez exactes, pour pouvoir toujours établir la grandeur, voire le sens de la modification apportée à la variation d'énergie interne

Tableau IV.

Substituant présent	Substituant introduit	Exaltation de la chaleur de substitution en		
		ortho	méta	para
OH	OH	+ 5,6	— 7,6	+ 6,0
	NH^2			+ 6,2
	CO^2H	— 1,7	— 1,0	+ 0,2
	NO^2	— 0,1	+ 3,2	— 0,5
	CH^3		— 4,1	
$O\text{-}C^2H^5$	NO^2	— 4,9	+ 2,1	+ 5,9
NH^2	OH			+ 6,2
	NH^2			+ 6,35
	NO^2	+ 1,5	— 0,6	+ 6,4
	CH^3	— 0,4	+ 3,8	— 5,95
$NH\text{-}CO\text{-}CH^3$	NO^2	— 4,2	— 0,7	+ 0,7
	CH^3	— 4,5	— 4,2	— 3,8
CO^2H	OH	— 1,7	— 1,2	+ 0,2
	CO^2H	— 7,8	— 4,9	— 7,0
	NO^2	— 6,5	— 3,1	— 5,0
	CH^3	— 5,3	— 5,3	— 3,1
CH^3	OH		— 4,1	
	NH^2	— 0,1	— 3,8	— 6,0
	CO^2H	— 3,8	— 3,2	— 1,0
	NO^2			— 11,0
	CH^3	— 4,9	— 5,8	— 2,8
NO^2	OH	— 0,4	+ 3,2	— 0,5
	NH^2	+ 1,05	+ 0,6	+ 6,4
	CH^3		+ 3,5	
	NO^2		— 11,6	— 11,6
	$NHCO\text{-}CH^3$	— 4,2	— 0,7	+ 0,7
	CO^2H	— 6,5	— 3,1	+ 5,0
CN	CH^3			— 0,1

qu'entraîne le remplacement de l'hydrogène par un groupement déterminé, du fait de la présence dans l'anneau benzénique d'un second substituant.

A l'aide des éléments dont je disposais, j'ai calculé la chaleur de substitution de l'hydrogène pour les principaux types des dérivés binaires : le tableau IV donne le résultat de ce calcul.

On peut résumer comme suit les observations auxquelles il donne lieu, la coexistence de deux substituants orientant en para-ortho détermine une exaltation de la chaleur de substitution de l'hydrogène pour l'un d'eux, tandis que l'association de deux substituants orientant vers la position méta donne lieu à une dépression. Quand deux substituants de classe différente sont associés, il y a généralement dépression. Il se manifeste un certain parallélisme entre l'intensité du pouvoir d'orientation et la grandeur de l'exaltation.

Ces données préliminaires étaient, je pense, nécessaires pour apprécier la signification des résultats que fournit la thermochimie des composés fluorés organiques.

Dans le tableau V figurent les chaleurs de substitution fluorée dans les types principaux de dérivés aromatiques, ainsi que l'exaltation positive ou négative déterminée par la présence d'un substituant. Dans la mesure possible j'ai cherché à établir aussi l'influence de la position relative de deux substituants.

On constate que le fluor est un exaltateur au même titre que OH et NH^2 ;vis-à-vis de CH^3 et des substituants de seconde classe, il est dépresseur comme l'hydroxyle. Des 3 isomères, l'orthodérivé présence généralement l'exaltation la plus faible ou la dépression la plus forte ; le métadérivé est celui pour lequel la chaleur de substitution est la plus grande.

C'est l'association de NO^2 et du fluor qui entraîne la dépression maxima. Cette dépression très élevée est corrélative de la grande mobilité du fluor dans les dérivés fluornitrés et surtout dans l'orthofluornitrobenzène qui sous l'action de l'ammoniaque ou des alcoolates, se transforme avec une rare facilité en *o*-nitro-aniline ou en *o*-nitrophénétol.

On serait peut-être porté à conclure que, se plaçant à côté des substituants de première classe les plus actifs au point de vue thermochimique, le fluor devrait également se ranger parmi eux au point de vue du pouvoir d'orientation. Comme nous l'avons vu plus haut, il n'en est rien et ceci ne doit pas nous surprendre. Le pouvoir d'orientation mesure les vitesses relatives avec lesquelles une substitution se fait dans les trois positions 1.2, 1.3, 1.4. Il est la conséquence de la déformation que l'introduction du premier substituant a apportée à la symétrie parfaite de l'hexagone benzénique et, de ce chef, il est, dans une large mesure, indépendant de la nature du second substituant introduit. Cependant, ce dernier doit, pour nous exprimer d'une manière vague trahissant notre ignorance du mécanisme exact du phénomène, avoir une certaine affinité pour le substituant déjà présent, affinité variable avec la nature de ce dernier et dont est fonction la variation d'énergie que provoque la deuxième substitution.

TABLEAU V.

Composés fluorés	Chaleur de substitution fluorée dans		Exaltation due à la présence du substituant
C^6H^5Fl	C^6H^6	15,8	
$C^6H^4Fl^2$	C^6H^6	19,0.5 × 2	
	C^6H^5-Fl	22,3	+ 6,5
CH^3-C^6H^4-Fl (1.2)	C^6H^5-CH^3	12,4	— 3,5
CH^3-C^6H^4-Fl (1.4)	C^6H^5-CH^3	12,65	— 3,3
HO-C^6H^4-Fl (1.2)	C^6H^5-OH	13,8	— 2,1
HO-C^6H^4-Fl (1.3)	—	22,6	+ 6,8
HO-C^6H^4-Fl (1.4)	—	20,2	+ 4,5
C^2H^5O-C^6H^4-Fl (1.3)	C^6H^5-OC^2H^5	21,2	+ 5,4
C^2H^5O-C^6H^4-Fl (1.4)	—	17,95	+ 2,25
NH^2-C^6H^4-Fl (1.2)	C^6H^5-NH^2	20,1	+ 4,35
NH^2-C^6H^4-Fl (1.3)	—	21,0	+ 5,25
NH^2-C^6H^4-Fl (1.4)	—	15,9	+ 0,1
NHAc.C^6H^4-Fl (1.3)	C^6H^5-NHAc	20,5	+ 4,1
NHAc-C^6H^4-Fl (1.4)	—	19,7	+ 3,3
NO^2-C^6H^4-Fl (1.2)	C^6H^4-NO^2	8,15	— 7,65
NO^2-C^6H^4-Fl (1.3)	—	9,25	— 6,55
NO^2-C^6H^4-Fl (1.4)	—	9,75	— 6,25
CO^2H-C^6H^4-Fl (1.2)	C^6H^5-CO^2H	13,2	— 2,8
CO^2H-C^6H^4-Fl (1.3)	—	15,75	— 0,3
CO^2H-C^6H^4-Fl (1.4)	—	13,65	— 2,15
CO^2H-C^6H^2-Fl (1.4)	C^6H^5-C^2H^5	15,9	— 1,0
CN-C^6H^4-Fl (1.3)	C^6H^5-CN	13,0	— 2,8

Si je pouvais m'étendre plus longuement sur la thermochimie des composés organiques fluorés, je dirais quelques mots des allures si particulières du méthyle, qui présentent un parallélisme très curieux avec les faits observés par Perkin dans l'étude du pouvoir rotatoire magnétique ; je vous parlerais des observations auxquelles a donné lieu l'étude des dérivés trisubstitués et notamment de l'action cumulative de plusieurs substituants.

Il ressort de la thermochimie des dérivés organiques fluorés que le fluor manifeste une régularité d'allures conduisant à des conclusions d'un caractère général, lequel n'apparaît pas pour les composés similaires que forment les autres halogènes en raison de la complexité beaucoup plus grande du champ électronique de ces derniers.

Cette régularité apparaît également dans la réfractométrie des combinaisons organiques du fluor.

Réfractométrie des composés organiques fluorés.

Quand j'ai commencé son étude, on ne possédait sur la réfraction moléculaire des composés fluorés qu'une seule donnée, due à Gladstone et relative au fluorbenzène.

Je n'ai qu'une foi médiocre dans les constantes atomiques et n'ai pas cherché à trouver pour le fluor une réfraction atomique plus ou moins constante, mais plutôt à établir la valeur réfractométrique de la substitution fluorée dans différents types de dérivés et comment elle varie avec la constitution et la nature des groupements fonctionnels associés au fluor (1).

Le tableau VI reproduit les résultats de quelques-unes de mes observations.

Dans les hydrocarbures saturés, la substitution fluorée abaisse la réfraction moléculaire (2), mais cet abaissement n'est pas constant et diminue avec la longueur de la chaîne carbonique.

L'accumulation de plusieurs atomes de fluor vers le même atome de carbone ne modifie pas la valeur réfractométrique de la substitution, comme il ressort des observations faites sur $C^6H^5CHFl^2$ et $C^6H^5CFl^3$.

Il en est de même dans les dérivés chloro- ou bromofluorés dont un grand nombre ont fait l'objet de mes mesures.

Par contre, le voisinage de l'oxygène, hydroxylique ou carboxylique détermine :

1° Une augmentation de la valeur réfractométrique de la substitution fluorée qui, de négative, devient positive;

2° Une exaltation de cette valeur à mesure que la substitution devient plus profonde.

La réfraction moléculaire subit au contraire une dépression considérable du fait de la substitution fluorée lorsque celle-ci affecte un atome d'hydrogène fixé sur un atome de carbone éthylénique. Cette dépression atteint 0,17 dans l'éther fluorallyléthylique et la valeur énorme de 0,6 dans l'éthylène bromofluoré symétrique $CHBr{=}CHFl$.

Plus considérable encore est la dépression dans l'acide fluorcinnamique $C^6H^5\text{-}CFl{=}CH\text{-}CO^2H$, pour laquel l'abaissement de la réfraction moléculaire s'élève à 2,07, ce qui donnerait à la réfraction atomique apparente du fluor une valeur négative de — 1, la réfraction atomique de l'hydrogène étant voisine de 1,08. Il ne saurait être question de réfraction atomique négative, qui n'aurait pas de signification physique, mais d'une dépression très grande de l'exaltation due à la double conjugaison et ce fait doit être mis en parallèle avec la très faible valeur thermochimique de la substitution fluorée dans l'acide fluorcinnamique.

Cette dépression est due à une diminution dans le champ

(1) Etudes réfractométriques sur les composés organiques fluorés, *Journ. de Chim. Phys.*, 1923, p. 29.

(2) Les réfractions moléculaires ont été calculées à l'aide de la formule de Lorentz.

Tableau VI.

Variations de la réfraction moléculaire par substitution fluorée (H_a).

C^5H^{12}	$C^5H^{11}\text{-}Fl$	— 0,141			
C^7H^{16}	$C^7H^{15}\text{-}Fl$	— 0,088			
C^8H^{18}	$C^8H^{17}\text{-}Fl$	— 0,041			
$CH^3\text{-}CH^2OH$	$CH^2Fl\text{-}CH^2OH$	— 0,043	$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$	$CH^2{=}CFl\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}C^2H^5$	— 0,169
$CH^3Fl\text{-}CH^2OH$	$CHFl^2\text{-}CH^2OH$	+ 0,073			
$CH^3\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$	$CH^2Fl\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$	+ 0,043	$CH^2{=}CCl^2$	$CHFl{=}CCl^2$	— 0,211
$CH^2Fl\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$	$CHFl^2\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$	+ 0,219	$CH^2{=}CH\text{-}Br$	$CHFl{=}CHBr$	— 0,6
$CFl^2H^2\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$	$CFl^3\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$	+ 0,318			
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}NH^2$	$CH^3\text{-}CHFl^6\text{-}NH^2$	— 0,043 × 2	$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5$	$C^6H^5\text{-}CH{=}CFl\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5$	— 2,07
$CHCl^2\text{-}CH^2Cl$	$CHCl^2\text{-}CHCl\text{-}Fl$	— 0,061			
$CHCl^2\text{-}CH^3$	$CHCl^2\text{-}CHFl^2$	— 0,055 × 2			
$CH^2Br\text{-}CH^2Br$	$CHFlBr\text{-}CBrFl^2$	— 0,063 × 3			
$C^6H^{11}\text{-}CHFl^2$	$C^6H^{11}\text{-}CFl^3$	— 0,102 × 3			
$C^6H^{11}\text{-}CFl^3$		— 0,101 × 3			

embrassé par les lignes de force de la liaison éthylénique; elle est provoquée, sans doute, par une plus grande concentration des lignes de force du carbone vers l'halogène. Or, à cette concentration plus élevée correspond un quantum d'action plus grand pour amener l'électron à vibrer, entraînant ainsi une augmentation de l'indice et de la dispersion.

Il n'est d'ailleurs pas douteux que l'atome de fluor peut déterminer une réduction du champ total embrassé par les lignes de force d'une molécule saturée. J'en trouve la preuve dans l'atténuation progressive de la valeur réfractométrique de la substitution fluorée chez les hydrocarbures saturés, à mesure que là chaîne s'allonge.

La réduction, due à l'atome de fluor, de l'encombrement moléculaire, c.-à-d. de l'espace interdit à d'autres molécules du fait du champ de force efficace total diminue à mesure que le nombre d'atomes devient plus grand.

Dans la réfractométrie des composés aromatiques fluorés, c'est l'étude de l'influence des divers substituants qui constitue la partie la plus intéressante de ce domaine de la spectrochimie. Je l'ai conduite de la même manière que mes recherches thermochimiques, établissant au préalable, comme éléments de comparaison, l'influence d'une substitution, puis l'association de deux substituants.

De l'ensemble des données que j'ai recueillies, il ressort que dans un anneau aromatique la valeur réfractométrique de la substitution est plus élevée que dans une chaîne aliphatique, sauf pour les halogènes, pour lesquels l'exaltation est peu marquée. (Voir tableau VII.)

TABLEAU VII.

Substituant	Variation de la réfraction moléculaire par substitution d'un atome d'hydrogène pour H_α : dans C^6H^6	dans un hydrocarbure saturée (valeur moyenne)	Δ
CH^3	4,84	4,61	+ 0,23
Cl	4,94	4,97	— 0,03
Br	7,79	7,79	0
OH	1,84	1,31	+ 0,53
NH^2	4,33	3,37	+ 0,96
$CO^2C^2H^5$	16,22	15,25	+ 0,97
CN	5,32	4,25	+ 1,07
NO^2	6,44	5,41	+ 1,03
Fl	**— 0,174**	**— 0,09**	**— 0,084**

L'association de deux substituants détermine une exaltation

condenser les vapeurs d'acroléine restées dans les canalisations et les réservoirs O : faute de prendre cette précaution, on s'exposerait, comme la chose nous est arrivée, à avoir une violente

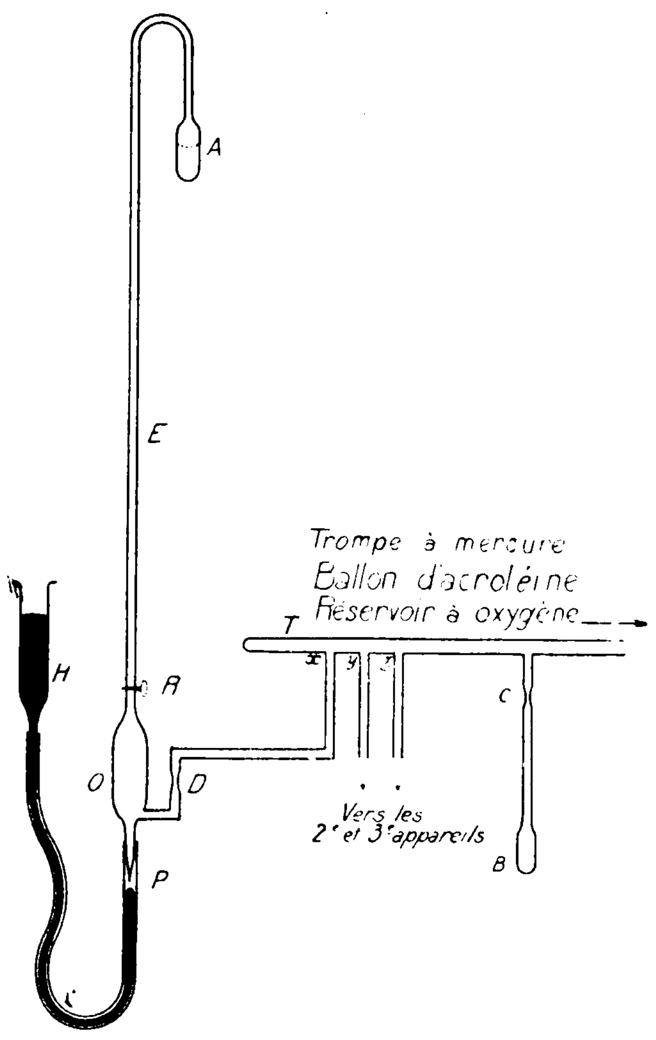


Fig. 8.

explosion lors du scellement ultérieur en D; il est même prudent de prolonger assez longtemps cette condensation en B, de manière à éliminer de la graisse des robinets l'acroléine qui s'y est dissoute. On sépare l'ampoule B par un trait de chalumeau en C, l'on introduit l'oxygène dans les réservoirs à une pression très légèrement inférieure à la pression atmosphérique, et l'on sépare enfin chacun des 3 tubes barométriques par un trait de chalumeau en D.

La substitution par le chlore est la seule dont la valeur réfractométrique soit plus petite dans l'anneau aromatique que dans une chaîne ouverte; il n'apparaît pas de relations nettes entre la nature des substituants d'une part, le sens et la grandeur de l'exaltation d'autre part.

Il n'en est pas de même pour le fluor : l'association du fluor avec des substituants de première classe entraîne toujours une dépression, maxima pour NH^2 et OC^2H^5, c.-à-d. les substituants dont le pouvoir d'orientation en ortho-para est le plus grand (1), tandis qu'il y a exaltation positive lorsque le fluor est associé à un substituant de seconde classe, exaltation d'autant plus prononcée que ce dernier est plus sursaturé ($-C\equiv N$). Le fluor se différencie ainsi nettement du chlore et de ses congénères; il est, tant au point de vue optique que thermochimique, le plus régulier d'allures parmi tous les substituants.

La substitution de l'hydrogène par le fluor amène une diminution de la dispersion moléculaire ($M\gamma$-$M\alpha$) le plus souvent supérieure à la dispersion atomique moyenne de l'hydrogène; la dispersion atomique du fluor serait donc négative. (Gladstone avait déjà signalé le fait pour C^6H^5Fl.)

Cela impliquerait que les composés organiques fluorés eussent une dispersion anormale, qui s'expliquerait par l'absence de bandes d'absorption dans l'ultraviolet ou l'infrarouge, tandis que de telles bandes existeraient dans les composés hydrogénés correspondants.

Une telle interprétation me paraît peu soutenable, car la dispersion négative apparente s'observe même dans les dérivés des hydrocarbures; or, ces dérivés sont, de tous les composés organiques, les plus transparents dans l'ultraviolet. On pourrait, il est vrai, invoquer l'existence, chez eux, d'une bande d'absorption, découverte par Coblentz, située dans l'infrarouge ($\lambda = 1\,\mu$) et qui manquerait dans les dérivés fluorés. Mais ceci n'est qu'hypothèse. L'explication doit être cherchée plutôt dans le fait que la substitution fluorée détermine une modification des propriétés électromagnétiques qui s'étend à l'ensemble de la molécule et non pas seulement aux atomes en relations directes avec le groupement C-Fl.

Point d'ébullition des composés organiques fluorés. — Le point d'ébullition est très inférieur à celui des dérivés chlorés correspondants; le point d'ébullition n'étant pas une propriété additive, la différence n'est pas constante et s'atténue nécessairement à mesure que la chaîne hydrocarbonée devient plus longue.

L'influence d'autres groupements n'est, par conséquent, décelable que si on compare entre elles des substances renfermant le même noyau carbonique. J'ai fait porter cette comparaison sur un grand nombre de composés en C^2; le tableau IX en est un abrégé.

(1) Les phénols prêtent moins bien à comparaison, attendu que l'association moléculaire, variable d'un phénol à l'autre, détermine une modification de la réfraction.

TABLEAU IX.

Composés saturés					Composés éthyléniques				
Dérivés fluorés	Point d'ébullition	Dérivés chlorés	Point d'ébullition	Δ	Dérivés fluorés	Point d'ébullition	Dérivés chlorés	Point d'ébullition	Δ
C^2H^5Fl	—32	C^6H^5Cl	+12,5	—44,5	$CCl^2=CHFl$	+37,5	$CCl^2=CHCl$	88	51
$CHCl^2-CHFl^2$	60	$CHCl^2-CHCl^2$	147	43.5×2	$CHFl=CFlBr$	19,6	$CHCl=CClBr$	112	46,3×2
$CHFl^2-CHFCCl$	17	$CHCl^2-CHCl^2$	147	43.3×3	$CH^2=CBrFl$	12,5	$CH^2=CBr^2$	61	49
$CHFl^2-CH^2Br$	57,3	$CHCl^2-CH^2Br$	138	40.5×2	$CFl^2=CBrFl$	— 2,5	$CCl^2=CBrA$	145	49.2×3
$CHCl^2-CHClFl$	103	$CHCl^2-CHFl^2$	147	44	$CHFl=CFl^2$	—52	$CHCl=CCl^2$	88	47×3
CH^2Fl-CH^2OH	103,3	CH^2Cl-CH^2OH	132	28,7	$CH^2=CFl-CH^2-O-Et.$	77,5	$CH^2=CCl-CH^2-O-Et.$	110	32,5
$CHFl^2-CH^2OH$	96	$CHCl^2-CH^2OH$	146	25×2					
$CH^2Fl-CH^2-O-Ac.$	119,2	$CH^2Cl-CH^2-O-Ac.$	145	257×2					
$CHFl^2-CH^2-O-Ac.$	106	$CHCl^2-CH^2-O-Ac.$	161	30×2					
$CH^2Fl-CO^2-Et.$	120	$CH^2Cl-CO^2-Et.$	144	24					
$CHFl^2-CO^2-Et.$	99,2	$CHCl^2-CO^2-Et.$	158	29.4×2					

On constate que la présence d'halogènes, même nombreux, de même que le nombre d'atomes de chlore substitués par le fluor, n'a pas d'influence sensible sur la variation des points d'ébullition due à la substitution. Par contre, dans les alcools, les acides et leurs éthers, l'abaissement du point d'ébullition devient sensiblement plus petit (1).

D'autre part, l'écart augmente très nettement lorsque le fluor est adjacent à une liaison éthylénique.

Dans les dérivés aliphatiques monofluorés, le point d'ébullition est, sauf dans le fluoracétonitrile, supérieur à celui des composés hydrogénés correspondants. Dans les hydrocarbures aromatiques fluorés dans le noyau, il est peu modifié par la substitution, même lorsque celle-ci est multiple.

C^6H^6...... 81°5		C^6H^5-CH^3.......... 110°
C^6H^5-Fl... 86,5	$C^6H^4Fl^2$... 88°9	Fl-$C^6H^4CH^3$ (1.4)... 102
		— (1.2)... 113,9

La présence de substituants dans le noyau peut déterminer des variations beaucoup plus importantes : tel est notamment le cas pour l'*o*-fluorphénol (151°), tandis que le *p*-fluorphénol a sensiblement le même point d'ébullition que le phénol (185°,6). Je n'ai pu reconnaître de régularités dans la variation de la température d'ébullition qu'entraîne la substitution H → Fl.

Mais il est un phénomène fort intéressant à signaler, c'est l'abaissement parfois énorme du point d'ébullition qu'entraîne la substitution progressive sur le même atome de carbone dans les acides, les cétones et les nitriles fluorés en α. Si bien que certains composés fluorés ont des points d'ébullition très inférieurs à ceux des dérivés hydrogénés correspondants.

Le tableau X illustre ce fait d'une manière fort nette.

TABLEAU X.

Dérivés hydrogénés	Point d'ébullition	Dérivés fluorés	Point d'ébullition	Δ
CH^3-CO^2H...........	117°1	CFl^3-CO^2H.........	72°4	45,7
$(CH^3$-$CO)^2$=O........	132,3	$(CFl^3$-$CO)^2$=O......	39,5	48.4 × 2
CFl^3-CO-NH^2.......	22,8	CFl^3-CO-NH^2.......	162,5	58,3
CH^3-COFl...........	20,5	CFl^3-CO-Fl........	—59	79,5
CH^3-CN.............	82,5	CFl^3-CN..........	—61,5	+ 144
CFl^3-CO-CH........	56	CFl^3-CO-CH^3.......	22	34
CFl^3-CO-CH^2CO^2Et..	182	CFl^3-CO-CH^2CO^3Et.	131,5	51,5

(1) Les points d'ébullition des acides et des alcools ne fournissent pas des éléments de comparaison aussi sûrs que ceux de leurs éthers, en raison de l'association moléculaire inégale dans les dérivés fluorés et chlorés (*Cf.*, p. 1559).

On ne se fut certes pas attendu à ce que le nitrile de l'acide trifluoracétique eut un point d'ébullition inférieur de 87° à celui de l'acide prussique et de 144° à celui de l'acétonitrile. La grande volatilité des composés organiques fluorés est en relations étroites avec leur médiocre aptitude réactionnelle : elles ont pour raison commune le faible champ extérieur de l'atome de fluor dont les lignes de force sont essentiellement dirigées vers les atomes concourant avec lui à la formation de la molécule et particulièrement vers les atomes les plus immédiatement voisins.

A cet égard, les données du tableau IX me paraissent suggestives : dans les dérivés éthyléniques, le champ extérieur est beaucoup plus étendu que dans les dérivés saturés; l'action concentrante du fluor se fera sentir plus efficacement; elle se traduit par une chute du point d'ébullition plus grande que dans les dérivés saturés.

On peut se demander si cette interprétation de la réduction du champ extérieur de la molécule sur laquelle j'ai insisté à maintes reprises, et peut être avec quelque prolixité, n'est pas contradictoire avec l'action exultante si prononcée de l'atome de fluor, dans les acides fluoracétiques, par exemple.

Je ne le crois pas. J'ai émis l'hypothèse (1) que cette action était due aux champs magnétiques puissants des électrons corticaux du fluor, dont l'orbite a une fréquence très élevée. Comme semblent en témoigner mes recherches préliminaires sur les spectres d'absorption des composés organiques fluorés, lesquels semblent refoulés beaucoup plus loin dans l'ultra-violet que ceux des dérivés hydrogénés correspondants.

Ces champs magnétiques amènent une perturbation dans l'orbite de l'atome d'hydrogène ionisable qui favorise le détachement de l'ion d'hydrogène de l'octet auquel il était associé.

Susceptibilité magnétique des composés fluorés.

M. Pascal, dont on sait les remarquables travaux sur la susceptibilité magnétique des substances organiques, attribue également à la faible intensité du champ extérieur de l'atome de fluor la manière dont se comportent au point de vue magnétique les dérivés polyfluorés (2), laquelle contraste avec les allures des dérivés chlorés ou bromés similaires. Tandis que dans ceux-ci la susceptibilité magnétique est fortement déprimée, ce que M. Pascal explique par l'existence de valences résiduelles unissant les deux atomes d'halogène, rien de semblable ne s'observe pour les dérivés polylluorés de même structure. La susceptibilité magnétique atomique du fluor est d'après M. Pascal de 65,5.

La médiocre intensité des champs extérieurs se manifeste encore par le peu de tendance à l'association moléculaire; c'est ainsi que l'alcool dilluoré est moins associé que l'alcool éthylique. J'ajouterai

(1) Conférence faite au laboratoire de M. HALLER (1923). *Revue scientifique*, 1923, p. 409.
(2) *Bull. Soc. chim. de France* (4), 1912, t. 11, p. 159.

à ce propos que j'ai pris la densité de vapeur de plus de cent composés fluorés, dans aucun cas je n'ai observé la production de molécules doubles, analogues à celle de l'acide fluorhydrique.

Pour résumer quelques-uns des résultats généraux de mes recherches, je concluerai que le fluor est bien, au point de vue chimique, dans les composés organiques, un véritable halogène et n'y présente pas les allures quelque peu aberrantes qu'on lui reconnaît dans les fluorures. Au contraire, dans les propriétés physico-chimiques, il montre une régularité d'allures que l'on ne retrouve que chez le carbone et l'hydrogène et, à cet égard, des combinaisons organiques se prêtent mieux que toutes autres à l'étude systématique des relations entre les propriétés physiques et la constitution moléculaire, tandis que dans les chlorures, bromures ou iodures, ces relations sont souvent masquées par des causes encore mal connues et que nous nous contentons de définir d'irrégularités, terme qui déguise mal notre ignorance. Elles dérivent probablement de la complication de la coque électronique des atomes de masse élevée. Si, chimiquement et énergétiquement, le fluor ne se différencie des autres halogènes que par des affinités plus puissantes, il leur est certainement très différent au point de vue de l'électrooptique. Son volume atomique est extraordinairement petit, alors que celui des autres halogènes est parmi les plus grands que nous connaissions. J'entends parler ici du volume atomique déduit de la relation de Lorentz qui, étendue à l'indice de réfraction pour des ondes de longueur d'onde infinie et sans dispersion, donne le volume moléculaire, soit la somme des volumes atomiques.

La réfraction atomique du fluor, déduite de celle des fluorures aliphatiques est, calculée pour une longueur d'onde infinie, de 0,976 : c'est la plus petite connue.

J'ai calculé de même celles du chlore, du brome et de l'iode, elles sont respectivement de :

	Pb	Cl	Br	I
A...........	0.976	5.80	8.51	13.16

Ces nombres expriment donc les rapports des volumes atomiques des quatre halogènes.

Il est intéressant de rechercher jusqu'à quel point les rapports concordent avec les données que l'on possède sur les dimensions des sphères atomiques, telles que les a définies et calculées M. Bragg par l'étude des réseaux cristallins. Les diamètres des sphères d'encombrement des halogènes, à l'état d'ions sont approximativement :

F	Cl	Br	I
1.35	2.10	2.38	2.80×10^{-8} cm.

Les sphères elles-mêmes seront entre elles comme les cubes de ces diamètres. Si l'on prend, d'une part, le rapport de ces cubes à

celui du chlore, d'autre part, le rapport des réfractions atomiques limites à celles du chlore, on obtient les deux séries :

	Fl	Cl	Br	I
v^3	0.266	1	1.45	2.36
A	0.166	1	1.47	2.37

Pour le chlore, le brome et l'iode, les rapports des volumes atomiques déduits de la réfraction moléculaire coïncident avec ceux que fournissent les constantes des réseaux cristallins. Il n'est sans doute pas sans intérêt de signaler cette remarquable concordance. Par contre, pour le fluor, la discordance est évidente; elle est, je pense, corrélative de quelques autres particularités que présente cet élément dans la famille des halogènes; je citerai le peu d'importance des valences résiduelles et le fait que le fluor ne forme aucune combinaison dans laquelle, à l'instar de ses congénères, il se montre polyvalent. Sa coque électronique ne semble avoir d'autre aptitude que de fixer un électron complémentaire et doit avoir une constitution différente de celle des autres halogènes. On peut, il est vrai, admettre avec Bohr, que chez ces derniers, la présence de couches électroniques plus profondes détermine une répulsion des électrons de la couche corticale, répulsion d'autant plus grande que les couches électroniques profondes sont plus nombreuses. Dans l'atome de fluor les couches se réduisent aux deux électrons de l'hélium dont l'action répulsive beaucoup moins intense est compatible avec un volume atomique plus petit que celui des autres halogènes.

Ce n'est là qu'une différence d'ordre qualitatif, mais les singularités que présentent dans leur groupe les éléments de la première période et tout particulièrement l'oxygène et le fluor me paraissent dues à une différence de constitution plus profonde. Il est à peu près certain que tous les électrons de la couche périphérique ne sont pas équivalents et Bohr admet déjà que dans les éléments de la deuxième période dont l'atomicité est supérieure à 4, la couche électronique superficielle comprend un groupe de 4 électrons à orbite elliptique, présentant une symétrie tétraédrique, auquel s'ajoutent de 1 à 4 électrons à orbite circulaire de rayon plus petit que celui du cercle décrit par l'aphélie des orbites elliptiques.

Je suis porté à croire que cette disposition peu symétrique n'est pas celle de l'atome d'oxygène et que les propriétés de ce dernier s'interprètent mieux par une symétrie octaédrique des électrons de la couche corticale. Cette symétrie très élevée doit donner à l'atome d'oxygène une grande stabilité et elle explique le peu de tendance de cet élément à l'ionisation, tandis que par son association avec un atome d'hydrogène, il forme un groupement à couche corticale heptaélectronique peu symétrique et qui donne naissance à des hydroxydes très aisément ionisables.

L'hypothèse que le même groupement hexaélectronique, à symétrie octaédrique, se retrouve dans l'atome de fluor, rend aussi parfaitement compte des allures du fluor. Le septième électron, qui romprait la symétrie de la couche corticale, aurait une orbite circulaire indépendante du groupe, mais de même quantum.

Ainsi s'expliquerait le faible volume atomique du fluor et le fait qu'il est très voisin de celui de l'oxygène. La stabilité du groupement octaédrique empêcherait pour ces deux éléments la mise en jeu des contrevalences ou valences positives.

La fixation d'un huitième électron pour compléter la couche périphérique peut se réaliser de deux manières : ou bien le groupement octaédrique se conserve et les deux électrons complémentaires constituent le doublet de jonction avec un autre atome; c'est le cas de l'élément qui, dans les combinaisons, est uni à un autre élément par des covalences; les dérivés organiques appartiennent à ce type.

Ou bien la symétrie octaédrique troublée fait place à la symétrie cubique ou bitétraédrique; ce serait la structure de l'atome de fluor lorsqu'il joue le rôle d'ion, et ainsi s'expliquerait que dans les réseaux cristallins des fluorures métalliques, il a un volume plus grand que dans les combinaisons organiques.

L'indépendance relative des deux électrons extraoctaédriques avec lesquels ne sont pas obligés de vibrer à l'unisson les 6 électrons à symétrie octaédrique expliquerait également la haute fréquence de l'électron de valence, déterminante de l'indice de réfraction et de la dispersion.

Je ne vous ai rien dit des propriétés physiologiques des composés organiques fluorés, pour la bonne raison que je ne les ai pas étudiées (1). Mais on ne manie pas des corps pendant plus d'un quart de siècle sans avoir fait sur soi-même quelques constatations plus ou moins fâcheuses ou agréables, et je puis en quelques mots résumer cette documentation que j'ai acquise empiriquement.

Si l'on en excepte les fluorures d'acides, dont quelques-uns comptent parmi les corps les plus pénibles à manier que je connaisse, comme le fluorure de dichlorfluoracétyle, les composés organiques fluorés ne présentent pas l'activité de l'ion de fluor, ni les propriétés souvent irritantes des chlorures, bromures ou iodures correspondants. Leur odeur et leur goût sont souvent très semblables à ceux des composés hydrogénés correspondants : l'alcool bifluoré, par ex., ressemble à cet égard d'une manière frappante à l'alcool éthylique; le trifluor-toluène a une odeur qui rappelle complètement celle du toluène et paraît, à l'encontre du chloroforme phénylique, un corps tout à fait inoffensif. Par contre, le voisinage du fluor exalte les propriétés agressives pour nos muqueuses de l'atome de chlore ou de brome; c'est ainsi, notamment, que le composé $C^6H^5.CFl^2Cl$ est beaucoup plus irritant que le chlorure de benzyle.

Les composés fluorés solubles dans l'eau ne semblent pas avoir de propriétés antiseptiques bien marquées : j'ai vu de belles cul-

(1) On doit à Moissan (*C. R.* 107) quelques recherches sur l'action toxique du fluorure d'éthyle, et M. Chabrié (*C. R.* 111) a montré que le fluorure de méthylène a une action antiseptique. Quant à l'action curative du fluoroforme sur la coqueluche, elle constitue une mystification; la solution aqueuse, préconisée comme spécifique par une firme allemande, il y a quelques années, ne renferme pas trace de fluoroforme (V. Auger, *Bull.* (4), t. 5, p. 7).

tures cryptogamiques se développer dans des solutions à 1 0/0 de trifluoracétate de sodium.

En somme, toute la toxicologie et le métabolisme des composés organiques fluorés sont à faire.

Ce n'est pas le seul domaine inexploré; j'ai commencé l'examen des spectres d'absorption, et espère pouvoir bientôt communiquer le résultat de ce travail, mais combien d'autres observations, intéressantes sans doute, ne réserve pas à celui qui s'y consacrera l'étude longtemps négligée des dérivés organiques du fluor. Je serais heureux si j'ai pu vous en convaincre.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 161. — Autoxydation et action antioxygène (XIII). — Recherches sur la désactivation de l'acroléine par l'hydroquinone. Expériences à la lumière : l'action désactivante de l'hydroquinone ne peut suffire à expliquer son action antioxygène; par **MM. Charles MOUREU** et **Charles DUFRAISSE.**

(16.10.1924.)

La présente étude avait été commencée dès le début de nos recherches sur l'autoxydation et l'action antioxygène (1), en vue d'éprouver la valeur de l'une des hypothèses que nous avions envisagées pour expliquer le mode d'action des substances antioxygènes, et d'après laquelle A désignant la forme ordinaire et A' une forme active du corps autoxydable, les antioxygènes empêcheraient l'autoxydation en convertissant la forme A' autoxydable en la forme A non autoxydable.

Cette hypothèse a déjà été discutée (2).

On peut en concevoir une analogue visant les formes ordinaire et active de l'oxygène (3).

D'un autre côté, nous avons publié une théorie générale, qui a notre préférence, basée sur l'opposition de deux peroxydes formés transitoirement (peroxydes du corps autoxydable et peroxyde de l'antioxygène), ces peroxydes se détruisant avec réduction mutuelle et régénération du mélange initial (corps autoxydable, oxygène et antioxygène (4)).

Nous avons fait observer (5), en outre, que le mécanisme ainsi envisagé devait être considéré, en réalité, comme un mécanisme de désactivation simultanée de l'oxygène et du corps autoxydable :

(1) *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 258; 1922, t. **175**, p. 127; 1923, t. **176**, p. 624; 1923, t. **176**, p. 797; 1924, t. **178**, p. 824; *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 224, 1152; 1922, t. **32**, p. 1889; 1923, t. **33**, p. 424, 520; 1924, t. **35**, p. 446.

(2) Voir notre mémoire sur *l'autoxydation* et *l'action antioxygène* paru aux *Anales de la Sociedad española de fisica y quimica*, 1922, p. 888; voir aussi les comptes rendus du *Conseil de Chimie Solvay*, tenu à Bruxelles en avril 1922. L'hypothèse a, de plus, fait l'objet d'une discussion orale à la Société Chimique de France, où M. Darzens fit valoir des arguments en sa faveur.

(3) André Job, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 227.

(4) *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 624.

(5) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. **43**, p. 645. (1924).

prenant A et O^2 à *l'état de tension (molécules activées)*, au moment où ces deux molécules se combinent, nous les rendons au système à *l'état de repos (molécules désactivées)*. Il importe de remarquer que ce mécanisme de désactivation se distingue essentiellement de celui des deux désactivations ci-dessus envisagées. Dans ces deux désactivations, en effet, on considère comme se désactivant, sous l'action de l'antioxygène, soit l'oxygène seul, soit le corps autoxydable seul. Pour l'acroléine pure, par exemple, la concentration en molécules actives A' diminuerait par le simple contact de l'antioxygène; et il en serait de même pour l'oxygène. D'après notre théorie, au contraire, l'acroléine ne peut être désactivée par les antioxygènes qu'en présence d'oxygène, avec lequel elle doit d'abord se combiner; et, de même, l'antioxygène ne peut désactiver l'oxygène qu'en présence du corps autoxydable, avec lequel l'oxygène doit d'abord se combiner. Bref, nous désactivons, simultanément et par l'intermédiaire l'un de l'autre, l'oxygène et le corps autoxydable.

Bien qu'assez subtil, le contrôle de ces différentes théories n'est pas inaccessible à l'expérience. Pour l'oxygène, à la vérité, nous n'avons pas encore trouvé le moyen de nous rendre compte s'il peut être désactivé par les antioxygènes en l'absence du corps autoxydable. Mais il est, par contre, un corps autoxydable, l'acroléine, pour lequel, grâce à un ensemble de conditions favorables, nous croyons être en mesure de rechercher s'il peut être désactivé par les antioxygènes en l'absence d'oxygène.

Cette recherche se rattache à une étude d'ensemble sur l'activation de l'acroléine, étude qui va faire l'objet du présent mémoire et des deux suivants.

Ainsi qu'on s'en rendra compte, les expériences, toujours délicates, sont parfois d'une exécution fort laborieuse; aussi, pour en limiter le nombre et concentrer ainsi nos efforts, nous sommes-nous contentés provisoirement d'étudier un seul antioxygène, l'hydroquinone, en nous réservant d'étendre ultérieurement à d'autres les résultats obtenus.

A. — La forme active autoxydable A' de l'acroléine :

Il n'est pas douteux que l'acroléine ne puisse donner naissance à plusieurs variétés de formes actives; aussi, pour éviter toute ambiguïté, nous tenons à préciser que la seule forme active (forme A') dont il sera question dans les développements ultérieurs sera la forme autoxydable.

a) *Ses propriétés caractéristiques.*

1° Par définition, la forme active A' possède la propriété de s'unir directement à l'oxygène libre.

2° Rappelons que nous avons mis en évidence (1) une seconde réaction caractéristique de A' : la condensation en une résine insoluble, le disacryle. *C'est uniquement la forme A' qui engendre le disacryle.* L'expérience suivante, qui a été répétée un très grand nombre de fois, dans les conditions les plus variées, le montre aisément : bien

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1173.

qu'il soit un catalyseur très actif de la condensation en disacryle, l'oxygène empêche cette réaction tant qu'il est en excès, et, par conséquent, tant qu'il peut accaparer pour son compte les molécules actives A'. La condensation ne commence que quand l'oxydation est terminée (1).

Ainsi donc A' est le terme intermédiaire nécessaire de deux réactions de l'acroléine : l'autoxydation et la condensation en disacryle. Nous résumons cette proposition dans le schéma suivant :

$$A \rightarrow A' \begin{array}{l} \nearrow \text{AO (autoxydation)} \\ \searrow \text{D (condensation en disacryle)} \end{array}$$

b) *Sa nature.*

La molécule A' est-elle une forme tautométrique, une forme activée par perte ou gain d'électrons ou par déplacement intramoléculaire d'électrons sans changement de liaisons (2) : les raisonnements qui suivent, ne se basant sur aucune considération de structure, ne nous obligent pas à faire un choix entre ces hypothèses, aussi réservons-nous provisoirement notre opinion.

c) *Sa concentration.*

Les observations effectuées à propos de la cristallisation et de l'ébullition de l'acroléine (3) tendraient à faire admettre que cette substance est formée d'une seule espèce de molécules : les molécules A' ne peuvent donc s'y trouver qu'à une concentration inférieure à celle que permettent de déceler la fusion ou l'ébullition (au maximum 1 0/0).

Toutefois, si les molécules d'acroléine étaient assez mobiles pour que les formes actives puissent se créer ou se détruire rapidement, la concentration de ces dernières ne pourrait être indiquée par la cristallisation ou l'ébullition, puisque l'équilibre que tendrait à rompre la séparation de cristaux ou de vapeur serait maintenu constamment par le retour des formes actives vers la forme ordinaire.

Des recherches spéciales en vue de déterminer directement la concentration en A' feront l'objet d'un autre travail.

B. — Expériences a la lumière.

Il est utile de rappeler, tout d'abord, quelques faits que nous avons établis dans nos travaux antérieurs :

1° L'acroléine pure, obtenue suivant une technique toute spé-

(1) Ou tout au moins quand cette oxydation est suffisamment ralentie, par suite de la raréfaction de l'air. Il existe une *pression limite* en dessous de laquelle le gaz n'empêche plus la condensation en disacryle. Comme bien l'on pense, cette pression limite est variable suivant les conditions (température, éclairement, etc.) Dans nos expériences, elle oscillait généralement autour de 65 millimètres.

(2) Lowry, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. **35**, p. 815 et 905.

(3) Charles Moureu, Augustin Boutaric et Charles Dufraisse, *J. de Chim. Phys.*, 1920, t. **18**, p. 335.

ciale (1), *à l'abri de la lumière et en l'absence complète d'oxygène*, ne subit pas, pendant plusieurs mois tout au moins, la transformation en disacryle (transformation qui se traduit extérieurement par l'apparition d'un louche, puis d'un précipité);

2° L'acroléine pure (exempte d'oxygène) se transforme en disacryle sous l'influence de la lumière;

3° L'acroléine pure, à l'obscurité complète (et sans que l'échantillon ait jamais vu la lumière), donne du disacryle en présence d'oxygène;

4° Les antioxygènes, en empêchant l'action de l'oxygène, empêchent indirectement la transformation en disacryle, qui est un effet de cette action.

L'action des antioxygènes sur l'acroléine consiste-t-elle en une désactivation (regression de A' vers A)? Tel est le problème que nous avons à résoudre.

On voit d'après le schéma :

$$A \rightarrow A' \begin{cases} \nearrow \text{AO (autoxydation)} \\ \searrow \text{D (condensation en disacryle)} \end{cases}$$

que si les antioxygènes désactivaient l'acroléine, ils tendraient à entraver la transformation de A en A' et, par suite, ils entraveraient du même coup, non seulement l'autoxydation, mais aussi la condensation en disacryle.

Il suffira donc, pour répondre à la question posée ci-dessus, de rechercher si les antioxygènes exercent directement une action empêchante sur la condensation en disacryle.

Deux alternatives sont à envisager :

1° Ou bien les antioxygènes ne ralentissent pas la condensation, et l'on peut alors conclure avec certitude qu'ils n'ont pas d'action désactivante : étant sans action sur l'ensemble de la transformation A → A' → D, ils sont en particulier sans action sur la première phase A → A', sur l'activatiou. Le problème se trouverait ainsi résolu d'emblée par la négative;

2° Ou bien les antioxygènes, au contraire, ralentissent la condensation, et l'on ne peut alors rien conclure de précis au sujet de leur action désactivante; on constate une action globale sur la transformation A → A' → D, mais on ne voit pas s'il y a une action sur la première phase A → A', sur l'activatiou. Le problème reste ouvert à la discussion.

Toutefois, remarquons-le bien, pour être démonstrative, toute expérience de contrôle devra être conduite en dehors des conditions ordinaires de formation du disacryle, c'est-à-dire hors du contact de l'air. En effet, nous avons démontré antérieurement que c'est l'autoxydation préalable de l'acroléine par l'air qui détermine, dans les conditions habituelles, sa condensation en disacryle : on voit alors que les antioxygènes, quel que soit le mécanisme de leur inter-

(1) Charles MOUREU et Charles DUFRAISSE : Les altérations de l'acroléine et les antioxygènes; *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1157.

vention, du moment qu'ils entravent l'autoxydation, doivent entraver dans la même mesure la condensation qui en est la conséquence.

Il est donc nécessaire de dissocier les deux réactions (autoxydation et condensation) et, pour cela, de réaliser la production du disacryle à l'abri de toute oxydation.

La lumière nous fournissant précisément le moyen d'obtenir du disacryle en l'absence d'oxygène, nous allons étudier l'action de cet agent sur l'acroléine additionnée ou non d'antioxygènes, mais dans tous les cas rigoureusement exempte d'oxygène.

Étude comparative de l'action de la lumière sur l'acroléine pure et sur l'acroléine additionnée de doses variables d'hydroquinone, en l'absence rigoureuse de toute trace d'oxygène.

Nous avions constaté précédemment que l'acroléine pure, si elle était rigoureusement exempte d'oxygène et conservée à l'obscurité complète, restait fort longtemps (six mois au moins) sans subir la transformation en disacryle, mais toutefois, qu'elle se prenait en une masse gélatineuse d'une parfaite limpidité, par la formation de résine soluble sous l'influence de l'alcalinité du verre (1). Nous avons, dans la suite, répété ces observations, en en prolongeant la durée jusqu'à une année, mais en ayant au préalable ajouté à l'acroléine, pour s'opposer à l'alcalinité du verre, une trace (1/1000) d'acide phtalique (on s'était assuré à l'avance que cet acide n'est pas antioxygène). Dans ces conditions, il ne s'est formé que très peu (moins de 3 0/0) de résine soluble; cependant, au bout d'un an environ, un faible louche est apparu, pouvant correspondre, d'après nos observations, à une proportion de disacryle certainement inférieure à 1/1000. Cette minime altération est-elle due au léger éclairement (rouge très faible) qu'on était obligé d'utiliser pour faire les observations, d'ailleurs assez fréquentes, ou bien tenait-elle à une transformation spontanée de l'acroléine? Nous l'ignorons. Quoi qu'il en soit, nous admettrons, d'après ces expériences, pour le raisonnement qui va suivre, qu'une année représente le temps durant lequel l'acroléine peut rester limpide en l'absence d'oxygène et à l'obscurité.

Nous savons, au contraire, que l'acroléine pure (exempte d'oxygène) se trouble à la lumière, l'altération se produisant avec des vitesses d'autant plus grandes que l'irradiation est plus intense, depuis quelques heures pour la lumière artificielle faible jusqu'à quelques secondes pour l'éclairage solaire intense.

Ajoutons maintenant de l'hydroquinone à l'acroléine (avec les précautions habituelles, pour éviter la lumière et l'oxygène), et observons l'influence de la lumière : nous constatons des retards notables, non seulement dans la première apparition du louche caractéristique de la formation du disacryle, mais aussi dans les

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1152. Nous avons essayé d'opérer dans du quartz, substance non alcaline, mais nous n'avons pas réussi jusqu'ici à enfermer de l'acroléine dans des ampoules de quartz, sans qu'il s'y introduise des traces de gaz au moment du scellement. La question est encore à l'étude.

progrès ultérieurs de cette transformation. Trois tubes (calibre 8 millimètres, hauteur 30 millimètres, non comptée la partie effilée) contenant : l'un, de l'acroléine rigoureusement pure (témoin), un autre, de l'acroléine additionnée de 1/1000 d'hydroquinone, et le troisième, de l'acroléine additionnée de 1/100 d'hydroquinone, ont été exposés à la lumière du jour le 1er avril 1922, par temps très couvert (pluvieux), dans la cour du Collège de France. Alors que le témoin s'est troublé (premier louche) en 12 minutes, le second (1/1000 d'hydroquinone) n'a louchi qu'après environ 8 heures. Quant au troisième tube (1/100 d'hydroquinone), le premier louche n'a pu être perçu qu'après environ 18 heures d'éclairement (interruption forcée pendant la nuit), durant lesquelles il y a eu d'ailleurs des éclaircies, et même, pendant 10 minutes, d'après nos notes, de la lumière solaire directe, ce qui a certainement beaucoup avancé le moment de l'apparition du louche. A cet instant, le contenu du tube témoin (sans hydroquinone) était visiblement très altéré (dépôt abondant) (1).

En continuant à observer les effets de l'irradiation, on a constaté, le 25 avril, que le contenu du tube témoin se présentait en totalité sous forme d'une matière solide blanche (non mouillée), que le second tube (1/1000 d'hydroquinone) était fortement trouble, et que le troisième (1/100 d'hydroquinone) n'était que faiblement altéré (louche avec un léger dépôt).

Nous avons fait à cette occasion (et à plusieurs reprises dans la suite) une observation curieuse, à savoir, que lorsque la transformation sous l'action de la lumière a atteint un certain degré, elle se poursuit et s'achève assez rapidement, même à l'obscurité, comme si la matière avait emmagasiné de l'énergie lumineuse (2).

En vue de confirmer ce qui précède, une deuxième série d'expériences, mais cette fois avec la lumière solaire directe, fut commencée le 3 avril; elle a donné des résultats analogues. Le contenu du tube témoin fut trouvé complètement transformé (prise en masse, pas trace de liquide) après une insolation de près de 4 heures, suivie d'un séjour de 20 jours à l'obscurité (3). Au même moment, le tube à 1/1000 d'hydroquinone était nettement louche, tandis que celui au 1/100 l'était à peine; l'altération était donc faible dans l'un et l'autre cas. Les deux mêmes tubes furent encore insolés (soleil très vif, les 24, 26, 27, 29, 30 et 31 mai 1922); la température, d'après un thermo-

(1) Ce même tube manifestait, par l'expérience du retournement (voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1152), la présence d'un peu de gaz (dégagé par réaction photochimique), alors qu'on n'en trouvait pas dans les tubes additionnés d'hydroquinone.

(2) Voici quelques détails sur le cas présent. L'irradiation ayant été faite les 1er, 3, 4, 5 et 6 avril 1922 (temps généralement couvert), le 6 au soir le contenu du tube témoin était fortement altéré, mais montrait encore une proportion notable de liquide ; on mit alors ce tube, (ainsi que les deux autres, à l'obscurité (placard), et, le 25 avril, comme nous l'avons dit plus haut, on a constaté que tout le liquide avait disparu.

(3) Il était déjà fortement altéré aussitôt après l'insolation, mais on y voyait encore du liquide; les effets de l'insolation se sont ici encore poursuivis à l'obscurité.

mètre placé à côté des tubes, varia de 41° à 56°. Le 27, après une durée d'insolation totale de 10 heures, le contenu du tube au 1/1000 était complètement transformé (pas trace de liquide), et le même fait fut constaté pour le tube au 1/100 à la date du 31, après une durée d'insolation totale égale à 19 heures.

D'autres expériences ont été faites par la suite, qui confirment les précédentes. Nous n'en donnerons pas le détail; nous signalerons, toutefois, une cause d'erreur qui peut se produire quand on cherche à observer le début de l'apparition du louche de disacryle dans le cas d'acroléine protégée par l'hydroquinone. Par suite des variations de température (courants d'air, etc...), il peut se faire dans les parties du tube en observation qui ne sont pas directement au contact du liquide une condensation d'acroléine, laquelle sera nécessairement exempte d'hydroquinone, et, par conséquent, très sensible à l'action de la lumière. L'acroléine trouble ruissellera de ces points dans le reste de la masse et ainsi donnera la fausse impression que celle-ci s'est altérée. Mais il convient d'ajouter qu'en poursuivant l'irradiation, on reconnaîtra bien vite l'erreur, les contenus des tubes chargés à l'hydroquinone évoluant moins vite que les autres.

On voit qu'un résultat parfaitement évident ressort de ces expériences : *l'hydroquinone ralentit nettement la transformation de l'acroléine pure (exempte d'oxygène) en disacryle sous l'action de la lumière.*

Ainsi se trouve écartée la première des deux alternatives de notre raisonnement (page 1567) : celle qui aurait résolu d'emblée par la négative le problème de l'action des antioxygènes sur l'activation de l'acroléine. Le problème reste donc ouvert à la discussion, comme nous l'avons fait observer.

Nous allons rechercher maintenant si des renseignements complémentaires ne peuvent pas être retirés des expériences précédentes, ainsi que de leur comparaison avec d'autres expériences.

C. — L'action désactivante de l'hydroquinone.

Reprenons le schéma de la transformation en disacryle A $\rightarrow$ A' $\rightarrow$ D. Les expériences qui précèdent montrent que l'hydroquinone agit sur la réaction globale A $\rightarrow$ D. Il est bien évident, *à priori*, que cette action peut se produire aussi bien sur les deux transformations à la fois, que seulement sur l'une d'elles : A $\rightarrow$ A', ou A' $\rightarrow$ D. Il y a donc 3 cas à envisager : 1° action exclusive sur la phase A $\rightarrow$ A'; 2° action double : sur la phase A $\rightarrow$ A' et sur la phase A' $\rightarrow$ D; 3° action exclusive sur la phase A' $\rightarrow$ D. On voit immédiatement que le seul point qui nous intéresse, pour la connaissance du mécanisme de l'action antioxygène, est de savoir quel effet produit l'hydroquinone sur la transformation A $\rightarrow$ A', qui est le premier stade obligatoire de l'autoxydation, comme il l'est de la condensation en disacryle.

Supposons, provisoirement, que les choses se passent suivant le premier cas, c'est-à-dire que l'effet de l'hydroquinone se porte exclusivement sur la régression A' $\rightarrow$ A. La concentration de A' va donc se trouver réduite dans une certaine proportion par une dose déter-

minée d'hydroquinone. Ceci implique pour les deux réactions caractéristiques de A' : $A \rightarrow A' \begin{smallmatrix} \nearrow AO \\ \searrow D \end{smallmatrix}$ (autoxydation et condensation en disacryle), une diminution de vitesse, mais dans un rapport qui doit être le même pour les deux réactions (1). En d'autres termes, si pour une dose x d'hydroquinone, nous observons que la vitesse de condensation en disacryle devient n fois moindre, nous devons constater que sous l'influence de la même dose x d'hydroquinone, la vitesse d'autoxydation devient également n fois moindre. S'il n'en était pas ainsi, nous devrions en conclure que l'hydroquinone produit d'autres effets qu'une action désactivante pure et simple sur l'acroléine. Un calcul très simple va nous fixer immédiatement.

Comparaison entre les coefficients de ralentissement des vitesses d'autoxydation et de condensation en disacryle sous l'influence d'une même dose d'hydroquinone.

Choisissons, parmi les expériences citées plus haut, celle où s'est manifesté le plus long retard à la condensation : 1re série, cas du tube à hydroquinone au 1/1000, pour lequel le trouble s'est produit en 8 heures, alors que pour le témoin il est apparu en 12 minutes. En admettant, ce qui est sans doute une approximation peu éloignée de la réalité, que l'apparition du trouble corresponde dans les deux cas à la même quantité de disacryle formé, et, en outre, que l'intensité moyenne d'irradiation ait été sensiblement la même pendant les 8 heures que pendant les 12 premières minutes, nous trouvons que la vitesse de transformation a été 40 fois moindre dans le tube à hydroquinone que dans le tube témoin : le coefficient de ralentissement est de 40.

Cherchons maintenant à évaluer le coefficient de ralentissement que produit la même dose d'hydroquinone sur l'oxydation de l'acroléine. Les résultats bruts des mesures, telles que nous les pratiquons avec l'appareil décrit (2), nous indiquent que si on additionne

(1) Pour plus de commodité dans notre exposé, nous supposons que les vitesses de réactions sont proportionnelles à la concentration de A'. Cette supposition, qui semble évidente dans le cas de l'autoxydation, peut paraître trop osée dans le cas de la condensation : on serait plutôt en droit de penser, en effet, que dans l'expression de la vitesse d'une semblable réaction, où plusieurs molécules de même espèce s'unissent entre elles, la concentration de ces molécules doit intervenir par une puissance supérieure à l'unité.

En réalité, d'après certaines mesures effectuées à cet effet, la condensation en disacryle paraît obéir à la loi des réactions monomoléculaires : la vitesse de la réaction serait ainsi proportionnelle à la concentration en A'.

Mais, même s'il n'en était pas ainsi, nous n'aurions pas à modifier les grandes lignes de notre raisonnement : nos conclusions s'appliqueraient, en effet, *à fortiori*, au cas où la condensation en disacryle obéirait aux lois des réactions d'ordre plus élevé que 1.

(2) *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 258.

l'acroléine pure de 1/1000 d'hydroquinone, la vitesse d'ascension du mercure dans le tube barométrique est environ 500 fois moindre que pour l'échantillon d'acroléine témoin (sans hydroquinone). Mais ce chiffre est certainement loin de représenter la grandeur réelle du retard à l'oxydation, en raison du phénomène secondaire que nous avons signalé (distillation du liquide dans le tube barométrique, puis oxydation de plus en plus intense sur les parois où il s'est condensé) (1). Cependant, malgré que nous le sachions beaucoup trop faible, acceptons-le. On voit que, même en se plaçant dans l'hypothèse où l'action ralentissante de l'hydroquinone sur la production de disacryle sous l'influence de la lumière s'exercerait tout entière sur la phase A $\rightarrow$ A', on voit qu'elle serait *très insuffisante pour expliquer l'importance de l'action antioxygène.* La disproportion est telle entre les deux coefficients de ralentissement (40 et 500, le premier étant un chiffre maximum, et le second étant certainement, nous le répétons, très en dessous du coefficient réel), que, bien que le calcul ci-dessus ne soit qu'assez grossièrement approximatif, nous tenons notre conclusion comme parfaitement logique.

On voit immédiatement que cette conclusion s'imposera *à fortiori* si nous nous plaçons au point de vue des deux autres cas envisagés plus haut, où l'effet ralentisseur de l'hydroquinone sur la condensation en disacryle serait dû en partie seulement (2e cas) ou pas du tout (3e cas) à une action désactivante.

Ainsi donc, *l'action antioxygène de l'hydroquinone sur l'acroléine ne peut pas être considérée comme étant uniquement due à une catalyse négative de la transformation A $\rightarrow$ A', à une désactivation.* Si cette cause joue, ce qui est possible, mais serait à démontrer, il y en a certainement encore une autre, et elle est même beaucoup plus importante. C'est parce que nous nous en étions de bonne heure rendu compte que nous avions cherché une autre interprétation du mécanisme de l'action désactivante (2).

Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.

NOTA. — Ces recherches de Photochimie ont été subventionnées par la Fondation Edmond de Rotschild.

N° 162. — Autoxydation et action antioxygène. XIV. Recherches sur l'activation de l'acroléine par la lumière; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE.

(22.10.1924.)

Dans le mémoire précédent, nous avons étudié la transformation de l'acroléine en disacryle sous l'influence de la lumière, transfor-

(1) Nous achevons la mise au point d'un dispositif qui doit nous mettre à l'abri de cet inconvénient et nous permettre de trouver le coefficient réel de ralentissement.

(2) Sur l'autoxydation : essai sur le mécanisme de l'action antioxygène, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 624.

mation que nous avons représentée par le schéma A → A′ → D, où D désigne le disacryle et A′ la forme active autoxydable de l'acroléine A.

Nous allons maintenant nous proposer de rechercher quelle est la part qui, dans cette action de la lumière, pourrait revenir à une activation. En d'autres termes, ayant reconnu que la lumière accélérait l'ensemble des réactions A → A′ → D, nous nous proposons de voir si cette action s'exerce sur la phase d'activation A → A′. Pour cela nous allons étudier l'effet de la lumière sur un système de réactions autres que la condensation en disacryle, mais comprenant obligatoirement la transformation A → A′ : 1° Si nous n'observons aucune accélération, nous pourrons admettre avec vraisemblance que la lumière est sans action sur chacune des phases et, par conséquent, sur celle, en particulier, qui nous intéresse, la phase A → A′;

2° Si, au contraire, nous observons une accélération, nous pourrons, comme première approximation, supposer que l'effet de la lumière se concentre exclusivement sur A → A′, et nous rechercherons alors quelles conclusions on peut en tirer.

L'autoxydation de l'acroléine nous fournit précisément, comme nous l'avons montré précédemment, le système de transformations requis par notre raisonnement A → A′ → AO : c'est sur lui que nous allons étudier l'effet de la lumière.

I. — AUTOXYDATION DE L'ACROLÉINE A LA LUMIÈRE ET A L'OBSCURITE EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR

Dans une première série d'expériences, on a comparé les vitesses d'oxydation de l'acroléine à une lumière artificielle faible, d'une part, et, de l'autre, à une lumière très intense (solaire ou artificielle).

Dans une deuxième série, la même comparaison a été faite pour une lumière artificielle faible, d'une part, et pour l'obscurité complète, d'autre part.

A. — Comparaison des vitesses d'oxydation de l'acroléine a une lumière faible et a une lumière intense.

a) Appareil et technique.

L'appareil (*fig.* 1) se compose d'un tube barométrique E recourbé en U à sa partie supérieure, où se trouve soudée une ampoule A jaugée à 1 gr. d'acroléine (1^{cc},2) jusqu'au trait marqué en pointillé.

L'extrémité inférieure est reliée, d'une part, à une canalisation T, qui est en relation avec une trompe à mercure, un ballon d'acroléine, un réservoir d'oxygène (chacun d'eux étant commandé par un robinet), et, enfin, avec un second tube barométrique identique au précédent, qui n'est pas représenté sur la figure, et, d'autre part, par un tube en caoutchouc, à un réservoir à mercure H, la pointe P étant fermée (on devra la briser au cours de l'opération).

Dans les expériences où l'on devait éviter une trop grande élévation de la température du tube A (lumière solaire ou lumière

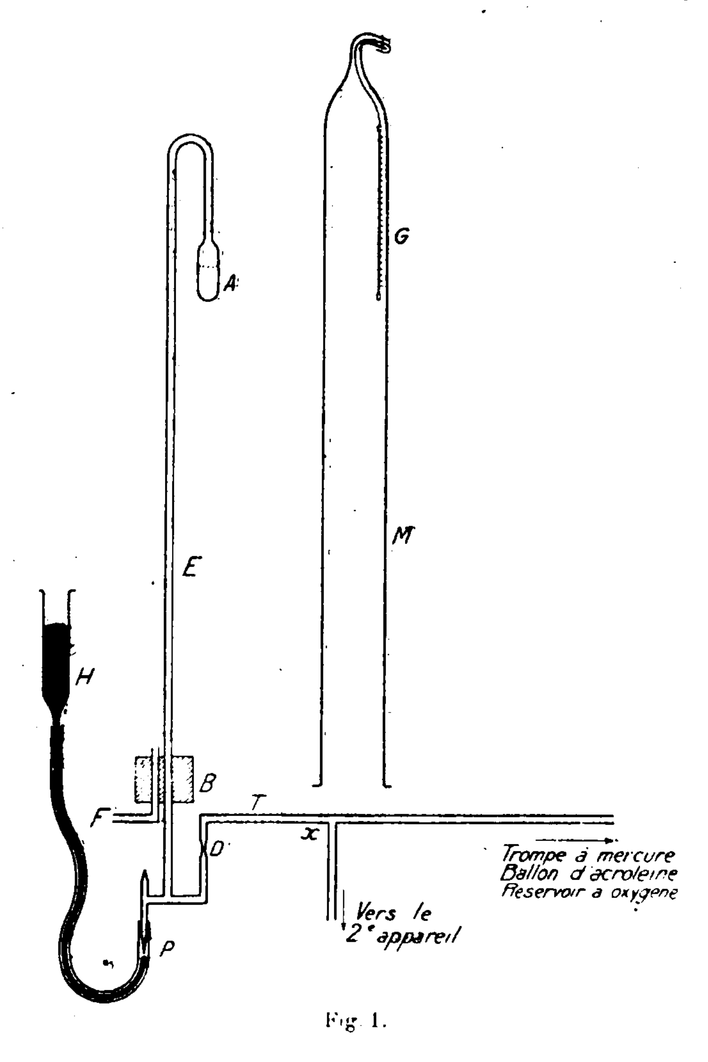


Fig. 1.

artificielle intense), on utilisait le même appareil, mais on coiffait le tube barométrique E d'un réfrigérant à eau M. A cet effet, le tube barométrique était muni à sa partie inférieure d'un bouchon en caoutchouc B, auquel était fixé, en outre, un tube F : ce bouchon était destiné à obturer l'orifice inférieur du réfrigérant durant les expériences d'oxydation ; un thermomètre G, suspendu de telle manière que le réservoir soit aussi près que possible de A, donnait à tout instant la température du bain réfrigérant et, par suite, celle de A.

Les opérations que nous allons maintenant décrire étaient effectuées, pour exclure toute lumière du jour, dans une chambre noire, laquelle était éclairée au moyen d'une lampe à incandescence de 32 bougies.

Le robinet du ballon à acroléine et celui du réservoir à oxygène étant fermés, on fait le vide à la trompe à mercure, jusqu'à la pression de 1/100 de mm. environ. On ferme le robinet de la trompe et on ouvre celui du ballon à acroléine; on fait alors passer par distillation l'aldéhyde dans les ampoules A, en les refroidissant au moyen d'eau glacée. La quantité voulue d'acroléine ayant distillé, on ferme le robinet du ballon d'acroléine, et on maintient les ampoules A dans l'eau glacée pendant quelques minutes, pour condenser en A les vapeurs d'acroléine restant dans les canalisations.

On enlève ensuite l'eau glacée et, en ouvrant le robinet du réservoir à oxygène, on envoie dans les tubes E le gaz à une pression voisine de la pression atmosphérique; on brise les pointes P (par un effort sur les tubes de caoutchouc), et on laisse s'écouler lentement le mercure des réservoirs H dans la partie inférieure des tubes barométriques, de façon que le niveau du mercure soit au-dessous des étranglements D, et l'on ferme le robinet à oxygène. On détache alors les deux appareils de la canalisation par scellement en D. On a soin de fixer les réservoirs H de façon à ce que le niveau du mercure dans chaque tube E soit au-dessus du bouchon B. On agite les ampoules A.

L'appareil sans réfrigérant est laissé à la lumière du laboratoire. L'autre, au contraire, muni de son réfrigérant, est exposé, soit à la lumière solaire, soit, en vue de réaliser une irradiation d'intensité sensiblement constante, à une lumière artificielle intense (lampe à filament métallique 2000 bougies).

On remarquera que cette technique (introduction simultanée, dans les deux tubes, de l'acroléine puis de l'oxygène) permet de réaliser deux échantillons d'acroléine aussi identiques que possible et de leur faire subir, à part l'éclairement, des traitements rigoureusement identiques. Les résultats des expériences étaient donc parfaitement comparables.

b) *Résultats.*

Les courbes qui résument nos expériences expriment en fonction du temps les variations de hauteur des colonnes mercurielles dans les tubes barométriques et renseignent, par conséquent, sur les vitesses d'absorption de l'oxygène, c'est-à-dire sur les vitesses mêmes d'oxydation de l'acroléine.

Les deux premières (*fig.* 2 et 3) ont trait à la lumière solaire. On remarquera l'énorme disproportion qui se manifeste entre la puissance de l'irradiation et la petitesse de ses effets. Dans les essais correspondant à l'une des courbes, le coefficient d'accélération est d'environ 2 par rapport à l'oxydation effectuée à une lumière artificielle faible, et dans les autres, pour lesquels le soleil était un peu

moins vif, il est de 1/4 seulement. On en sera d'autant plus frappé qu'on avait affaire au soleil des 5 et 12 juillet 1923, dont l'intensité

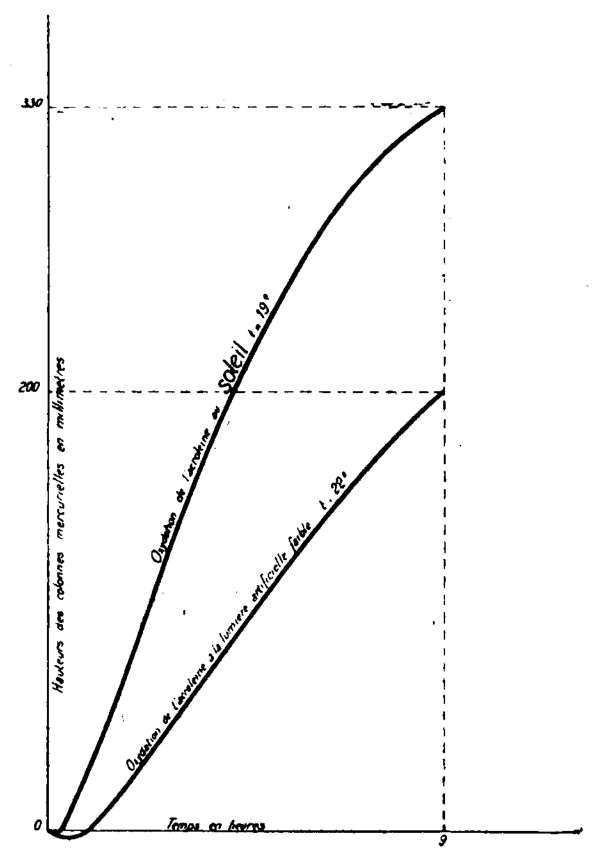


Fig. 2. — Oxydation de l'acroléine au soleil et à la lumière artificielle faible.

d'irradiation était considérable (un peu moindre le 12 que le 5 juillet).

Nous avons obtenu des résultats analogues en expérimentant à la lumière artificielle (*fig.* 4 et 5), lumière d'une lampe à filaments métalliques 1/2 watt, de 2.000 bougies, qui était placée à 7 centimètres du réservoir à acroléine A (1).

(1) C'est à dessein que nous n'avons pas mis en œuvre la lumière ultra-violette. Les radiations dont nous avons constaté l'influence sur la transformation en disacryle, phénomène étroitement apparenté à celui de l'autoxydation, traversent le verre; et, dès lors, non seulement il était superflu d'expérimenter avec des radiations de plus courte longueur d'onde, mais on aurait risqué, ce faisant, de produire des effets nouveaux qui auraient encore compliqué le problème.

diations, le disacryle, tout comme aux faibles irradiatious, ou encore à l'obscurité, n'apparaît qu'à la fin de l'oxydation). Quant à une décomposition possible, elle n'aurait pu donner naissance qu'à des molécules plus petites que l'acroléiue $CH^2=CH-CHO$, déjà fort petite elle-même; et une au moins aurait été gazeuse. Or, l'absorption de l'oxygène se faisait normalement, ce qui indiquait l'absence d'un autre gaz. Le produit de transformation supposé X ne pouvait donc être qu'un produit de condensation soluble. Pour répondre à l'objection, on a exécuté deux sortes d'expériences.

A. — Etude chimique du produit de l'action de la lumière en présence d'oxygène.

Une analyse immédiate sommaire a été faite du liquide ayant subi l'autoxydation. Après distillation de l'acroléine, le résidu était, dans un cas, de 2,8 0/0 du poids total, et avait une acidité correspondant à 1,76 0/0 d'acide acrylique ($CH^2=CH-CO^2H$, dont on percevait l'odeur caractéristique et qui ne pouvait évidemment résulter que de l'oxydation de l'acroléine), et, dans un autre cas, il était de 2,48 0/0, avec une acidité de 1,68 0/0; on voit que la proportion de la partie constituante du résidu autre que l'acide était voisine de 1 0/0.

B. — Autoxydation de l'acroléine a l'obscurité avec ou sans insolation préalable.

Si réellement la lumière, contrairement à la conclusion ci-dessus, catalysait fortement la phase A $\rightarrow$ A′, quitte à transformer ensuite, en présence d'oxygène, A′ en une matière X, nous devrions constater que, en l'absence d'oxygène, la lumière amènerait très rapidement un accroissement de concentration en A′, accroissement qu'il serait facile de mettre en évidence en offrant de l'oxygène à l'acroléine aussitôt après l'irradiation. Nous avons donc effectué l'expérience suivante :

L'appareil utilisé (*fig.* 8) est analogue à celui qui a été décrit plus haut (page 1573). Toutefois, le tube barométrique E porte à sa partie inférieure un robinet R, qui le sépare d'un renflement O, de capacité un peu inférieure à la somme de celle du tube barométrique et de l'ampoule A; le renflement O servira de réservoir à oxygène dans la suite des opérations. Trois tubes barométriques semblables sont soudés sur la même canalisation, en *x*, *y* et *z*. L'introduction de l'acroléine dans les ampoules A se fait comme il a été indiqué plus haut (page 1575), mais ici on opère à l'obscurité complète (1) : les ampoules en ayant reçu la quantité voulue, on ferme le robinet du ballon à acroléine, puis le robinet R. On plonge alors l'ampoule B, qui avait été placée en dérivation sur la canalisation, dans un mélange acétone-neige carbonique, en vue de

(1) Voir notre technique spéciale, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1167.

suppression du faible éclairage n'a pas modifié sensiblement la vitesse d'oxydation de l'acroléine.

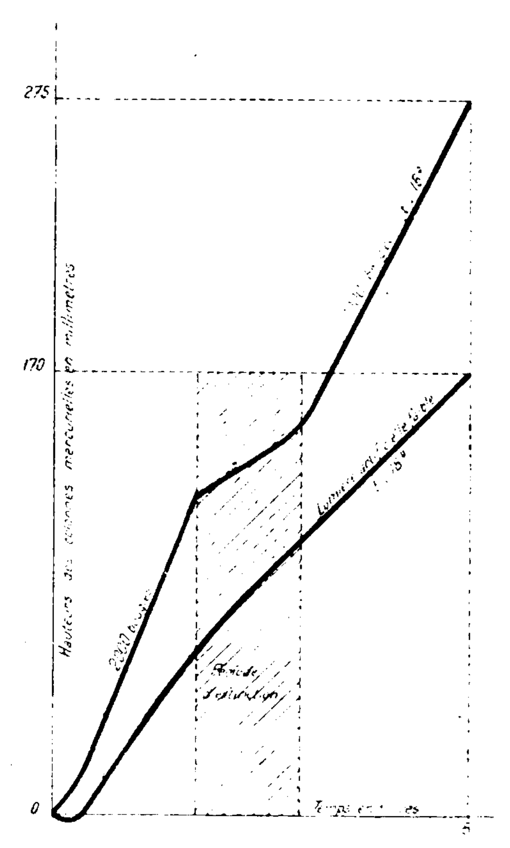


Fig. 4. — Oxydation de l'acroléine à la lumière d'une lampe de 2.000 bougies et à la lumière artificielle faible.

B. — Comparaison des vitesses d'oxydation de l'acroléine a une lumière faible et a l'obscurité.

Nous avons eu à faire cette comparaison à différentes reprises, et, en particulier, dans certaines expériences qui seront décrites plus loin (1). Les résultats sont toujours du même ordre : à l'obscurité l'acroléine s'oxyde à peu près aussi vite qu'à la lumière artificielle faible (éclairage ordinaire d'un laboratoire). Les deux graphiques ci-dessous (*fig.* 6 et 7) en donneront une idée.

(1) Il va sans dire que le remplissage des ampoules A a été fait à l'obscurité complète, suivant une technique dont le détail a été donné dans un mémoire antérieur; *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1167.

En résumé, ces nouveaux essais confirment les précédents : l'influence de la lumière sur la vitesse d'autoxydation de l'acroléine

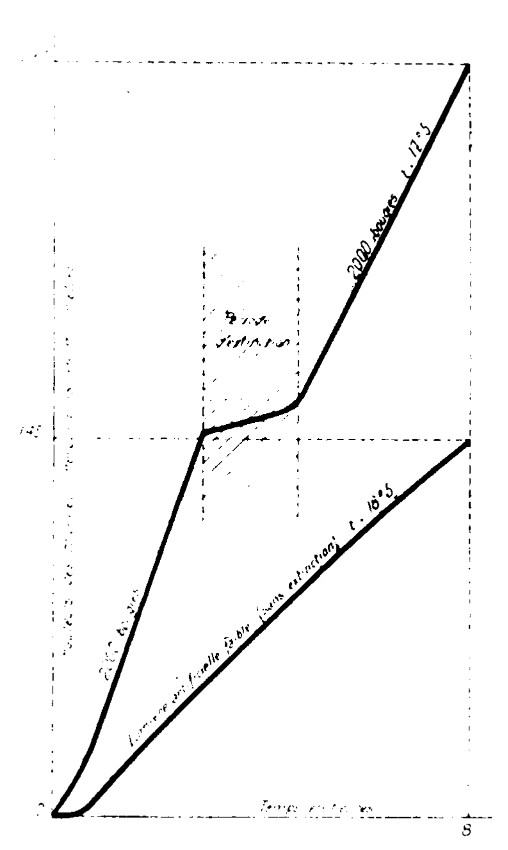


Fig. 5. — Oxydation de l'acroléine à la lumière d'une lampe de 2.000 bougies et à la lumière artificielle faible.

est très faible, et, en tout cas, tout à fait hors de proportion avec l'intensité du flux lumineux qui traverse le liquide.

C. — Conclusions de la 1re série d'expériences.

Ainsi donc, si nous considérons le système de réactions A → A' → AO, lequel comprend deux phases distinctes : 1° Activation de l'acroléine (production de la forme active A'); 2° autoxydation de cette forme active A', nous constatons expérimentalement que la lumière exerce sur l'ensemble de la transformation une action nette, mais très faible. Par là se trouve éliminée la première alternative que nous avions envisagée dans notre raisonnement

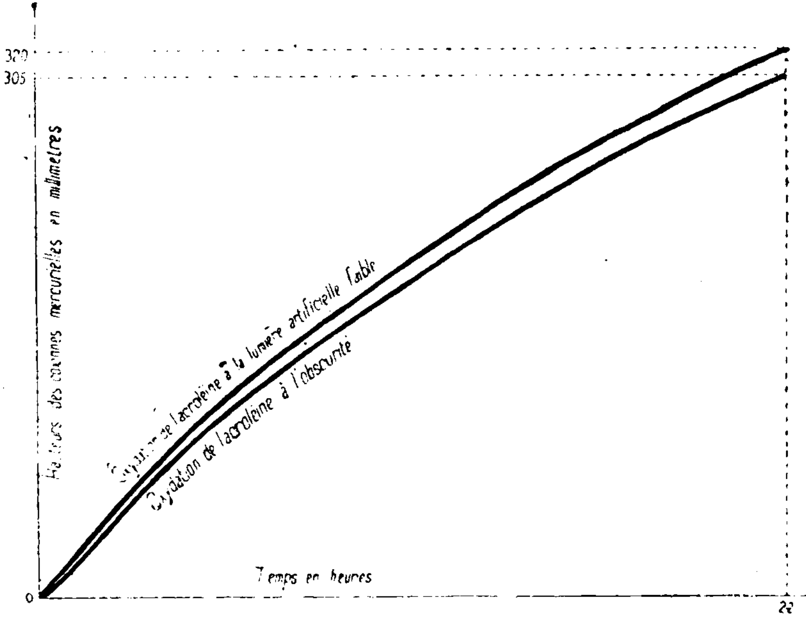


Fig. 6. — Oxydalion de l'acroléine à la lumière artificielle faible et à l'obscurité.

Fig. 7. — Oxydation de l'acroléine à la lumière artificielle faible et à l'obscurité.

(page 1573), et nous allons donc nous placer dans la seconde alternative, c'est-à-dire que nous allons admettre, en première approximation, que tout l'effet de la lumière se concentre sur la phase A → A'. Nos déductions seront valables *à fortiori*, pour le cas où la lumière n'y porterait son action que partiellement, ou pas du tout.

Les vitesses d'oxydation à la lumière solaire la plus intense que nous ayons pu utiliser ne dépassent pas le quadruple de celles qui ont été observées à l'obscurité complète. En d'autres termes, 4 est le coefficient d'accélération du phénomène global de l'autoxydation de l'acroléine par la lumière solaire la plus forte. Nous supposerons donc, en vertu de notre raisonnement, que la lumière solaire a quadruplé la vitesse de la réaction A → A', c'est-à-dire, la vitesse d'activation de l'acroléine.

Appliquons maintenant au système de réactions A → A' → D les divers résultats acquis au cours de cette étude. La lumière exerce sur la transformation globale A → D une action considérable : en adoptant une année (voir le mémoire précédent, page 1568) comme durée nécessaire pour qu'il se forme spontanément à l'obscurité assez de disacryle pour qu'apparaisse le premier trouble, d'une part, et en considérant, d'autre part, que, d'après nos observations (expériences inédites), une minute suffit pour que le même phénomène se produise sous l'influence d'une forte irradiation solaire, on trouve que l'effet de cette dernière est de multiplier par 500.000 environ la vitesse de la transformation globale A → D. Mais, d'après ce que nous avons vu plus haut, cette action de la lumière se répartirait sur les deux phases de la manière suivante : le coefficient d'accélération serait 4 pour la phase A → A' et, en gros, 100.000 pour la suite de la transformation, la phase A' → D.

On aboutit ainsi à cette conclusion un peu inattendue : la lumière, qui accélère d'une manière énorme la condensation en disacryle, n'agit que très peu en activant l'acroléine, et encore cette légère action est-elle douteuse.

II. — OBJECTIONS

Le raisonnement qui précède ne nous a pas paru à l'abri de toute critique. Ne pourrait-on pas supposer que l'action de la lumière sur la phase A → A', en opposition avec ce que nous avons conclu de nos expériences, est considérable, mais que l'évolution ultérieure de A' sous l'action simultanée de la lumière, de l'oxygène et des produits d'oxydation, ne se ferait ni vers un oxyde AO, ni vers le disacryle D, et aboutirait, au contraire, à un tout autre produit de transformation, X ?

Observons qu'un tel produit, étant donné les conditions de l'expérience, ne pouvait résulter que d'une condensation ou d'une décomposition. Dans la première hypothèse, le produit devait être soluble, car, insoluble, nous l'aurions aperçu, comme on aperçoit le disacryle (notons d'ailleurs à ce propos, que, même aux fortes irra-

C. — Conclusions de la 2e série d'expériences.

Nous sommes donc en droit d'affirmer que la lumière n'a pas sur l'acroléine d'action autre que celles déjà observées : accélération considérable de la condensation en disacryle, accélération faible de l'autoxydation.

Les conclusions de la 1re série d'expériences se trouvent ainsi consolidées.

III. — EXPÉRIENCES DANS LE SPECTRE

Nous nous sommes demandé si nos sources lumineuses, avec la multiplicité des radiations émises, entre lesquelles même s'exerçaient peut-être des actions antagonistes, ne compliquaient pas nos phénomènes de condensation en disacryle et d'autoxydation de l'acroléine, et nous avons cherché à déterminer les actions propres qui pouvaient revenir à différentes régions du spectre.

Nous nous sommes servis, à cet effet, d'un appareil dispersif Dubosc à 4 prismes en flint léger (1). Comme source lumineuse on utilisait une lampe 1/2 watt de 2.000 bougies, dont le rayonnement était concentré par un système de lentilles sur la fente du collimateur. A la lunette d'observation était substituée une lentille donnant, en avant de l'appareil, une image réelle du spectre.

Le spectre avait été repéré au moyen des raies du sodium, de la raie bleue de l'hydrogène et des principales raies du mercure (*fig.* 11). Nous n'avons pas cru devoir étudier d'une manière

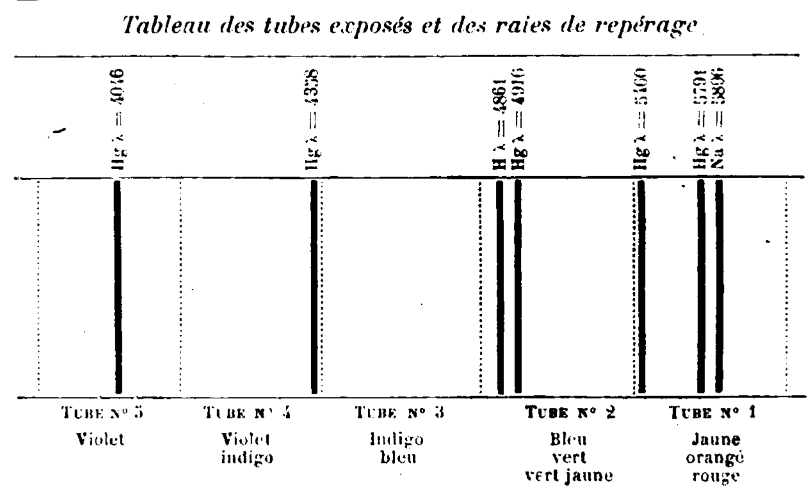


Fig. 11. — L'intervalle entre 2 traits pointillés représente l'emplacement de l'ampoule d'acroléine soumise à l'action du spectre. Les traits pleins représentent les raies de repérage.

(1) Pour les raisons indiquées précédemment (note de la page 1576) on n'a pas expérimenté avec les rayons ultra-violets.

ces différences ne sauraient être importantes; car, si le spectre avait une région particulièrement active vis-à-vis de l'oxydation, notre dispositif aurait été suffisant pour le révéler, comme on l'a vu plus haut pour la condensation en disacryle : dans ce dernier cas, en effet, il est facile de calculer que l'intensité d'irradiation était suffisante pour produire une accélération de la condensation affectée, en gros, du coefficient 10.000.

Des différences faibles, si elles existent, ne peuvent pas nous intéresser pour l'objectif immédiat de ce travail.

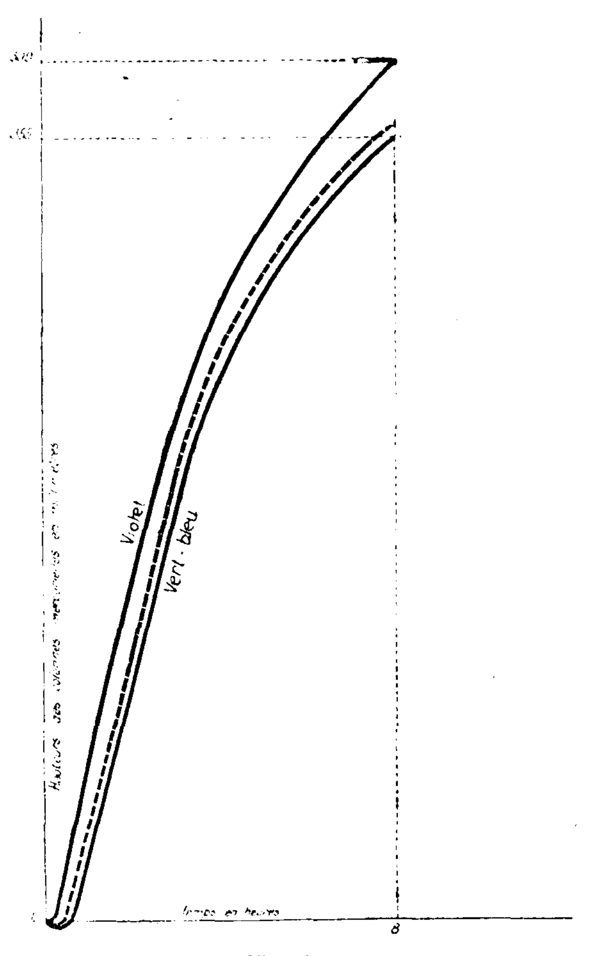


Fig. 12.

Oxydation de l'acroléine dans les différentes régions du spectre.

(Les courbes correspondant aux autres régions du spectre se placent entre les deux courbes en traits pleins; la courbe en traits pointillés correspond à l'oxydation d'un échantillon témoin placé à l'obscurité.)

L'un de ces 3 tubes est porté dans une chambre noire, où il doit être maintenu pendant toute la durée de l'expérience sous un éclairement d'une lampe de 32 bougies (éclairage ordinaire pour le travail du laboratoire). Les 2 autres devront être portés dans une autre chambre noire où règnera l'obscurité complète; mais l'un d'eux est exposé au préalable, pendant un court moment, à la lumière solaire. Les manipulations qui vont suivre ainsi que les observations, en ce qui concerne ces 2 tubes, seront effectuées entièrement à l'obscurité.

On refroidit simultanément les 3 ampoules A pendant 5 minutes dans de l'eau glacée, afin d'y rassembler l'acroléine qui aurait pu se condenser dans les tubes barométriques (1). On remplace ensuite l'eau glacée par de l'eau à la température du laboratoire, qui portera l'acroléine, avant le contact de l'oxygène, à la température

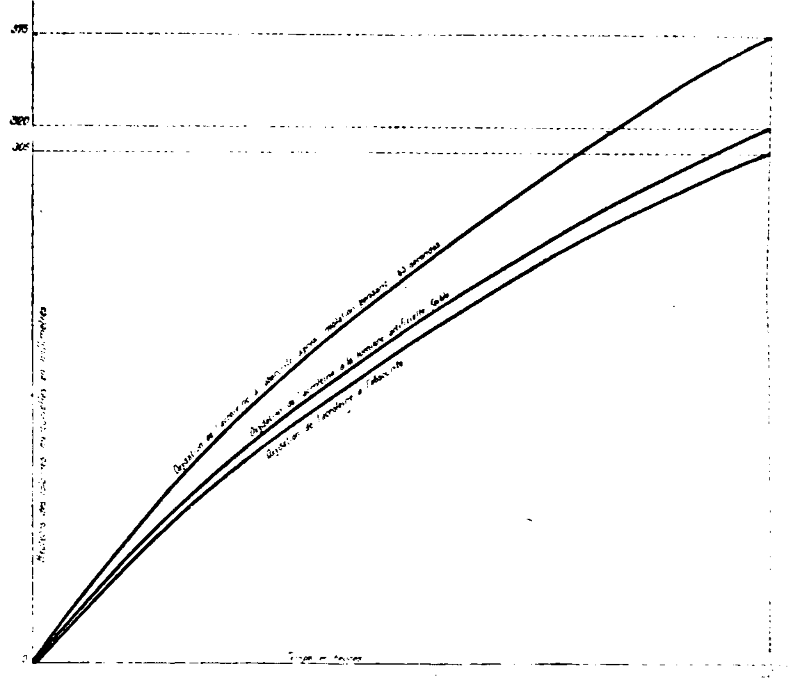


Fig. 9. — Oxydation de l'acroléine :

à l'obscurité après insolation pendant 45 secondes;
à l'obscurité ;
à la lumière artificielle faible.

(1) Quand on manipule dans des récipients vides de tout gaz des liquides ayant une tension de vapeur aussi forte que l'acroléine, on constate qu'il se produit très facilement des transports de liquide d'un point à un autre de l'appareil, par l'effet d'une distillation qui s'effectue ici très rapidement sous l'influence de faibles variations de température (courants d'air, etc.).

où seront faites les observations. On brise alors les pointes de verre P par un effort sur le tube de caoutchouc, et l'on ouvre avec précaution les robinets R : le mercure chasse l'oxygène dans les tubes barométriques, et son niveau vient y occuper des positions que l'on repère. Les déplacements des colonnes mercurielles sont ensuite notés à intervalles réguliers.

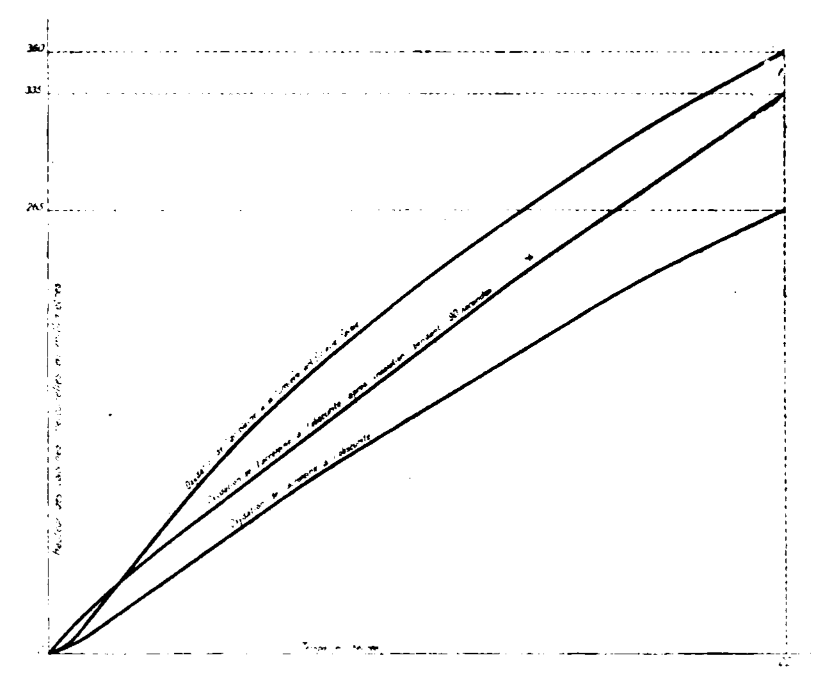


Fig. 10. — Oxydation de l'acroléine :

à l'obscurité après insolation pendant 90 secondes;
à l'obscurité;
à la lumière artificielle faible.

Les deux graphiques ci-dessus (*fig.* 9 et 10) correspondent à des durées d'insolation préalables de 15 secondes et de 90 secondes. On a remarqué, dans ce dernier cas, que l'irradiation avait déjà fait apparaître un trouble très net (disacryle) au bout de 60 secondes.

Ainsi qu'on peut le constater, aucune particularité des courbes ne vient manifester qu'une action importante se soit produite sur l'oxydation. Dans les 2 cas, la courbe correspondant à l'acroléine insolée est légèrement au-dessus des deux autres, tout au moins au départ, ce qui semble indiquer une légère activation de l'acroléine par l'insolation; mais cette action n'est certainement pas supérieure à celle à laquelle nos observations et nos calculs précédents nous avaient permis de donner le coefficient d'accélération 1.

C. — Conclusions de la 2e série d'expériences.

Nous sommes donc en droit d'affirmer que la lumière n'a pas sur l'acroléine d'action autre que celles déjà observées : accélération considérable de la condensation en disacryle, accélération faible de l'autoxydation.

Les conclusions de la 1re série d'expériences se trouvent ainsi consolidées.

III. — EXPÉRIENCES DANS LE SPECTRE

Nous nous sommes demandé si nos sources lumineuses, avec la multiplicité des radiations émises, entre lesquelles même s'exerçaient peut-être des actions antagonistes, ne compliquaient pas nos phénomènes de condensation en disacryle et d'autoxydation de l'acroléine, et nous avons cherché à déterminer les actions propres qui pouvaient revenir à différentes régions du spectre.

Nous nous sommes servis, à cet effet, d'un appareil dispersif Dubosc à 4 prismes en flint léger (1). Comme source lumineuse on utilisait une lampe 1/2 watt de 2.000 bougies, dont le rayonnement était concentré par un système de lentilles sur la fente du collimateur. A la lunette d'observation était substituée une lentille donnant, en avant de l'appareil, une image réelle du spectre.

Le spectre avait été repéré au moyen des raies du sodium, de la raie bleue de l'hydrogène et des principales raies du mercure (*fig.* 11). Nous n'avons pas cru devoir étudier d'une manière

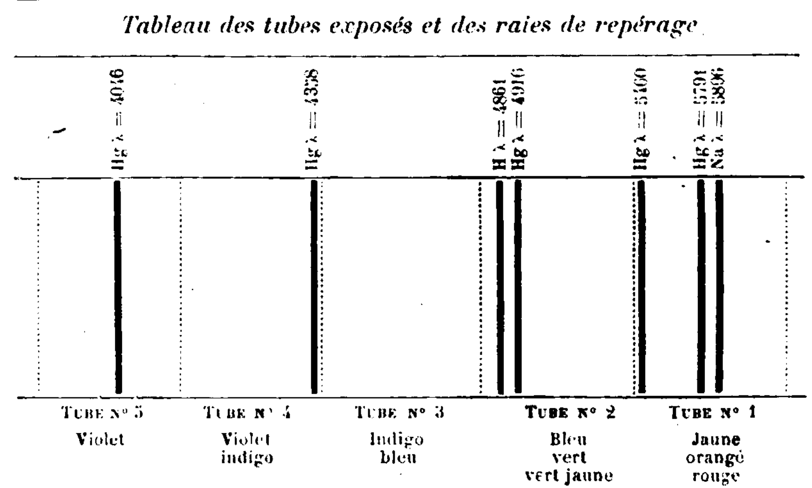


Fig. 11. — L'intervalle entre 2 traits pointillés représente l'emplacement de l'ampoule d'acroléine soumise à l'action du spectre. Les traits pleins représentent les raies de repérage.

(1) Pour les raisons indiquées précédemment (note de la page 1576) on n'a pas expérimenté avec les rayons ultra-violets.

approfondie la répartition de l'énergie radiante sur la surface qu'il couvrait (1). Nous nous sommes contentés de mesures (2) effectuées dans la région où l'énergie incidente était maxima (rouge-orangé) : cette énergie a été trouvée voisine de 7 × 10^5 ergs par centimètres carrés et par minutes.

A. — Vitesses d'apparition du disacryle.

Nous avons d'abord étudié la sensibilité de l'acroléine, vis-à-vis de sa condensation en disacryle en l'absence d'oxygène, dans quelques régions du spectre.

a) Dans une première série d'expériences, on a disposé *horizontalement*, le long du spectre, des tubes d'acroléine, qu'on y avait introduite à l'obscurité et en l'absence de toute trace d'oxygène (3). On apercevait généralement un louche de disacryle vers le violet et l'extrême violet, et au bout d'un temps qui était d'environ 4 heures.

Ces premiers essais avaient été faits avec des tubes de 2 millimètres de diamètre intérieur, calibre dont la petitesse devait réduire au minimum les phénomènes de diffusion dans la masse du liquide, mais présentait un double inconvénient :

1° Tout d'abord, en raison du faible rayon de courbure du tube, les rayons pénétrant normalement dans la masse liquide ne formaient qu'un pinceau extrêmement faible, et les phénomènes de réflexion atténuaient considérablement l'intensité de l'irradiation;

2° D'autre part, la faible épaisseur de la masse liquide rendait très difficile l'observation du premier trouble révélateur du disacryle.

On a donc répété la même expérience, mais cette fois les tubes avaient un diamètre intérieur de 5mm,5 et étaient en verre très mince. Le disacryle est apparu au bout de 2 heures dans toute la région du violet et celle de l'indigo.

Dans une expérience où les conditions étaient analogues à celles de la précédente, le disacryle est apparu dans les mêmes régions au bout d'une heure; il semblait y avoir un maximum dans le violet.

Mais les deux dernières expériences étaient elles-mêmes sujettes à de graves critiques. Le calibre du tube n'était pas assez fort pour que disparussent les inconvénients indiqués pour la première expérience; mais il l'était trop pour qu'une importante dispersion du disacryle dans la masse, hors des régions où il s'était formé, pût être évitée.

b) Nous avons donc abandonné ce mode opératoire pour un

(1) Il serait d'ailleurs relativement facile, si besoin était, de calculer approximativement cette répartition au moyen des données fournies dans ce mémoire et des constantes de la source lumineuse.

(2) Ces déterminations ont été effectuées au moyen d'un dispositif obligeamment prêté par M. Wurmser, qui a bien voulu d'ailleurs faire lui-même les mesures dans notre laboratoire. Nous lui adressons nos sincères remerciements.

(3) Par notre procédé habituel, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1167.

autre tout différent, qui consistait à exposer *verticalement* une série de tubes de plus gros calibre (15 millimètres, verre mince) dans les différentes régions du spectre.

Une première série d'essais avait manifesté un maximum d'action très net aux environs de l'indigo; un trouble est apparu en 1 h. 15 dans cette région et en 4 h. 15 dans le violet. Les observations ne furent pas poursuivies après la durée de 4 h. 15; à ce moment on ne voyait aucun trouble dans le vert ni dans l'orangé, ni dans l'extrême violet.

D'autres essais, effectués dans des conditions de dispersion un peu différentes, ont été moins concluants quant au maximum signalé ci-dessus. Mais, par contre, nous pouvons être très affirmatifs en ce qui concerne, vis-à-vis de la condensation en disacryle, l'activité très grande de toute la région du spectre comprise entre le bleu et l'extrême violet, d'une part, et, d'autre part, l'inactivité du reste du spectre, en particulier des régions les moins réfrangibles, où cependant la quantité d'énergie reçue était beaucoup plus considérable.

Si l'on rapproche les résultats précédents des observations de Victor Henri sur l'absorption des radiations par l'acroléine (1), on constate que *les radiations absorbées sont précisément les radiations actives pour la transformation en disacryle.*

B. — Vitesses d'autoxydation.

Après ces expériences préalables, qui nous avaient montré, par la formation de disacryle, quelles pouvaient être les radiations susceptibles d'exercer une action activante sur l'acroléine (réaction A —> A') si toutefois cette action avait lieu, nous avons exécuté, parallèlement, des essais d'autoxydation dans les mêmes régions du spectre.

Comme dispositif d'expérimentation, nous utilisions notre appareil à tubes barométriques ordinaire (voir plus haut), mais dont la partie recourbée, portant l'ampoule à acroléine A, était suffisamment prolongée pour qu'on pût disposer facilement chaque ampoule dans la région du spectre qu'elle devait occuper. Le calibre de l'ampoule A avait été porté à 15 millimètres environ.

Les deux courbes ci-dessous (*fig.* 12 et 13) traduisent nos résultats, qui peuvent se résumer ainsi :

1° Il semblerait qu'il y a une très légère activation par la lumière dans certaines régions du spectre; mais elle est si faible que nous la considérons comme étant de l'ordre d'indétermination de ce genre de mesures;

2° Il est certain, en tout cas, qu'aucune différence importante d'activité n'existe entre les diverses régions du spectre.

Il est vrai que, comme on a pu le remarquer d'après nos données expérimentales, l'intensité de l'irradiation était faible ; et peut-être en utilisant un spectre lumineux plus intense, pourrait on faire apparaitre quelques différences entre les diverses régions. Mais

(1) *C. R.*, 1924, t. 178, p. 846.

grasse, la réaction se complique parfois par le fait de la double déshydratation, avec formation de carbure non saturé :

$$\begin{matrix} R \\ R'\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}COH\!<\!\!\begin{matrix} R \\ CH^2\text{-}R' \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R \\ R'\text{-}CH \end{matrix}\!\!\geqslant\!C\text{-}C\!\leqslant\!\!\begin{matrix} R \\ CH\text{-}R' \end{matrix}$$

2. *Transposition rétropinacolique.* — L'étude de la transposition rétropinacolique présente souvent des difficultés plus grandes : les carbures non-saturés auxquels elle donne naissance sont souvent liquides et difficiles à séparer les uns des autres et à identifier. On est alors obligé de recourir à des méthodes d'identifications indirectes, telles que l'oxydation du produit de transposition. Or, de telles méthodes sont toujours moins concluantes que les méthodes directes.

3. *Transposition semipinacolique.* — La transposition semipinacolique peut être réalisée de deux manières différentes :

a) Déshydratation par SO^4H^2 concentré de certains glycols trisubstitués :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CHOH\text{-}R'$$

b) Enlèvement de HI (à l'aide de HgO ou de NO^3Ag) aux iodhydrines dérivées des éthylènes disubstitués dissymétriques :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH^2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CH^2I$$

La première modification n'est pas d'une application générale, car ce n'est que dans des cas spéciaux que la réaction prend cette allure. Souvent on observe la formation d'aldéhydes trisubstituées d'après le mécanisme de la transposition semi-hydrobenzoïnique (1). L'un de nous est néanmoins arrivé à tirer parti de cette réaction pour la comparaison des aptitudes migratrices des radicaux acycliques, en étudiant la déshydratation, par SO^4H^2 concentré, des glycols trisubstitués du type :

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \qquad (R \text{ et } R' = \text{radicaux acycliques})$$

qui se fait d'après le mode semipinacolique.

Quant à la seconde modification (iodhydrines) elle est assez générale, mais présente quelquefois cet inconvénient qu'au lieu de l'élimination de HI, il y a départ de IOH et régénération du dérivé éthylénique primitif.

Dans la plupart des cas, la réaction est très nette et l'identification des produits formés est aisée.

(1) V. par exemple notre travail sur les triphénylglycols méthoxylés, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 445.



Fig. 18.

Oxydation de l'acroléine dans les différentes régions du spectre.

(Les courbes correspondant aux autres régions du spectre se placent entre les deux courbes en traits pleins; la courbe en traits pointillés correspond à l'oxydation d'un échantillon témoin placé à l'obscurité.)

C. — Conclusions de la 3e série d'expériences.

Des conclusions nettes se dégagent de ces expériences :

1°. Nous avions observé précédemment que la lumière blanche accélérait dans des proportions considérables la condensation de l'acroléine en disacryle. Nous sommes actuellement en mesure d'affirmer que seules les radiations les plus réfrangibles qui la composent interviennent dans cette transformation, malgré que, dans nos expériences, ce ne soient pas les régions du spectre

correspondant à ces radiations qui possèdent le plus d'énergie, ce qui indique que leur activité spécifique est encore bien plus grande qu'on ne l'aurait supposé;

2° Les régions du spectre où se manifeste l'absorption de radiations par l'acroléine sont également celles où se produit la condensation en disacryle;

3° Nous sommes en mesure de répondre à l'objection relative à la possibilité d'actions antagonistes, en ce qui concerne l'activation de l'acroléine, entre diverses régions du spectre. D'après cette objection, la petitesse constatée de l'action accélératrice de l'oxydation par la lumière blanche (action accélératrice presque nulle, comparativement à ce qu'elle est pour la condensation en disacryle) tiendrait à ce fait que, contrairement à ce qui se passe pour la condensation en disacryle, l'action de radiations accélératrices serait neutralisée presque toute entière par l'action antagoniste de radiations ralentissantes. Nos expériences sont très nettes à cet égard : à l'inverse de ce que nous avons observé pour le disacryle, nous n'avons pas pu déceler dans le spectre de régions accélératrices de l'autoxydation. Par conséquent, en ce qui concerne cette réaction, l'action des différentes lumières est analogue à celle de l'action globale de la lumière blanche, c'est-à-dire qu'elle est très faible;

4° Les régions du spectre qui sont très actives vis-à-vis de la condensation de l'acroléine en disacryle se montrent sensiblement sans action sur l'autoxydation, ou tout au moins, leur action sur l'autoxydation, s'il y en a une, est sûrement minime. Nous confirmons, ainsi, et d'une manière particulièrement pénétrante, l'une des conclusions de la première partie de ce mémoire (page 1581), à savoir, que lorsque la lumière agit sur l'acroléine, l'effet de cette action n'est pas une activation, c'est-à-dire une transformation des molécules ordinaires A en molécules actives A', qui sont à la fois autoxydables et condensables en disacryle, ou tout au moins, l'effet d'activation, si tant est qu'il se produit, est extrêmement faible.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

Nota. — Ces recherches de Photochimie ont été subventionnées par la Fondation Edmond de Rotschild.

N° 163. — Autoxydation et action antioxygène (XV). Recherches sur l'activation de l'acroléine par l'oxygène et par la lumière et sa désactivation par l'hydroquinone, du point de vue de sa condensation en disacryle; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE.

(29.10.1924.)

Il a été établi antérieurement (1) qu'en l'absence de toute radiation visible la présence d'oxygène déterminait la condensation de

(1) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse : Les altérations de l'acroléine et les antioxygènes, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1152.

l'acroléine en disacryle, l'agent catalyseur étant probablement un peroxyde d'acroléine, qui se forme d'abord.

Reprenons le schéma envisagé dans les mémoires précédents :

$$A \rightarrow A' \begin{array}{l} \nearrow AO \quad \text{(autoxydation)} \\ \searrow D \quad \text{(condensation)} \end{array}$$

On constate que l'oxygène, comme le fait la lumière, catalyse la réaction globale A $\rightarrow$ D. Nous avons cherché, comme nous l'avons fait pour la lumière, à localiser son action catalytique. Agit-il sur la phase A $\rightarrow$ A' exclusivement, sur les deux phases A $\rightarrow$ A' et A' $\rightarrow$ D simultanément, ou seulement sur la phase A' $\rightarrow$ D? Il nous est facile, ici, de donner une réponse immédiate à cette question, en écartant d'emblée les deux premiers cas (A $\rightarrow$ A' et A $\rightarrow$ A' + A' $\rightarrow$ D) : en effet, si le peroxyde catalysait la réaction A $\rightarrow$ A', l'autoxydation prendrait l'allure d'une réaction autocatalytique, et elle se poursuivrait avec une vitesse qui irait en s'accélérant à mesure qu'augmenterait la proportion de substance oxydée, c'est-à-dire que progresserait l'oxydation. Or, nos courbes d'absorption d'oxygène n'ont jamais rien révélé de semblable, et nous rappellerons qu'un très grand nombre de ces courbes ont été construites, puisque chacune des expériences exécutées sur les antioxygènes, dans le cas de l'acroléine, comme dans les autres, comporte l'emploi d'un témoin où l'on observe l'absorption de l'oxygène par l'acroléine pure. Quelques calculs approchés ont d'ailleurs achevé de nous fixer à ce sujet : la vitesse d'oxydation, dans le cas d'un grand excès d'acroléine, est sensiblement proportionnelle à la concentration en oxygène, ce que l'on n'observerait pas daus le cas de l'autocatalyse.

Il ne reste donc qu'une alternative : l'oxygène (ou plus vraisemblablement le peroxyde primitivement formé) n'agit que sur la phase A' $\rightarrow$ D, c'est-à-dire sur celle qui suit la période d'activation, *sur la phase où agit surtout la lumière*, comme nous l'avons montré précédement.

Nous nous contenterons, pour le moment, de ces brèves indications, sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement dans une publication détaillée, et nous examinerons, dans le présent mémoire, les modalités de l'action catalytique de l'oxygène dans la condensation en disacryle.

Nos expériences ont présenté de grandes difficultés d'exécution, en raison de la petitesse des effets à observer. C'est ainsi, par exemple, que, dans la première partie du mémoire, recherchant le *seuil* de l'action catalytique de l'oxygène pour la condensation en disacryle, nous avons dû descendre, pour l'atteindre, jusqu'à des proportions extraordinairement faibles de ce corps.

A de si minimes doses, les moindres traces d'impuretés peuvent causer des perturbations considérables (actions catalytiques parasites) dans les résultats numériques : l'action chimique des parois de verre, notamment, cesse d'être négligeable, et elle prend même

parfois une importance prépondérante. D'autres causes (éclairement pour les observations, variations de la température, etc...) pourront aussi fausser plus ou moins gravement les observations. Remarquons, enfin, qu'aux environs du seuil les réactions sont d'une extrême lenteur et peuvent aller jusqu'à durer plusieurs mois, voire même une année ; ce seul fait suffit à faire penser qu'on ne doit pas s'attendre à trouver de la régularité dans les vitesses de ces réactions.

Des réflexions analogues peuvent être faites, et *à fortiori*, au sujet de la deuxième et de la troisième partie, où nous faisons interférer entre elles plusieurs actions catalytiques (celles de la lumière et de l'oxygène dans la deuxième partie, et celles de la lumière, de l'oxygène et d'un antioxygène dans la troisième). Aux causes perturbatrices signalées ci-dessus s'en ajoutent ici plusieurs autres, dues aux variations de l'irradiation (différences d'éclairement, différences dans la courbure des parois de verre, leur épaisseur, leur perméabilité pour les diverses radiations, etc...).

On a vu, dans les mémoires précédents, quelles minutieuses précautions nous prenons pour avoir des séries d'échantillons aussi identiques que possible. Nous employons le même verre d'une même coulée, auquel nous faisons subir les mêmes traitements préalables en vue du nettoyage. Nous introduisons simultanément dans toutes les ampoules d'une série aussi bien l'oxygène que l'acroléine, et, dès lors, s'il y a une impureté accidentelle, elle doit être la même pour toutes les ampoules de la série. En fait, comme on pourra s'en rendre compte, nous sommes parvenus à réaliser des conditions expérimentales telles que généralement les diverses ampoules d'une même série se comportaient d'une façon analogue. Mais, dès que l'on passait d'une série à une autre, des écarts, parfois considérables, étaient observés.

En dehors des expériences relatées ci-dessous, beaucoup d'autres encore ont été exécutées. Nous n'en parlerons pas, parce que les unes étaient des expériences de mise au point et de tâtonnement pour trouver les meilleures conditions, et parce que, pour les autres, une analyse minutieuse des conditions de leur exécution avait fait apparaitre un trop grand nombre de causes d'erreur possibles.

Cependant, malgré ces difficultés, nous croyons que l'on peut dégager de nos expériences, en pleine sécurité, certaines conclusions. C'est à quoi nous nous efforcerons.

Pour cette étude, nous avons utilisé, à de légères variantes près, le dispositif suivant (*fig.* 1 et 2) : Une ampoule A, portant un trait de jauge J, est destinée à recevoir l'acroléine ; elle se termine par un tube E porteur d'un étranglement C. Au tube E, on a soudé latéralement un tube court F fermé par une pointe très effilée P. Entourant cette pointe et soudé au tube F se trouve le réservoir O, qui contiendra l'oxygène ; on lui donne la capacité voulue en tenant compte du volume d'un fragment de baguette de verre D, que l'on a introduit avant d'étrangler le réservoir en B.

Ce dispositif permet d'opérer sur des quantités exactement connues d'oxygène et d'acroléine, que l'on peut mettre en contact

C
E
F
P
B
T
O
D
Trompe à mercure
Reservoir d'oxygène
J
A

Fig. 1.

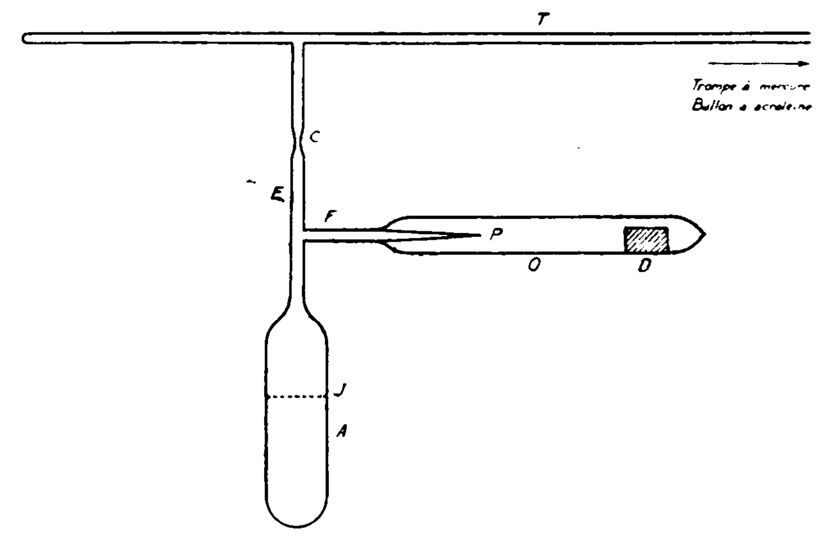


Fig. 2.

à un moment quelconque en brisant la pointe P au moyen de la petite masse de verre D.

Pour introduire séparément les deux corps, on soude tout d'abord horizontalement l'extrémité T du réservoir sur une canalisation où l'on peut faire le vide, et l'on y amène l'oxygène à la pression voulue, laquelle est indiquée, suivant le cas, soit par un manomètre à mercure, soit par une jauge de Mac-Leod. On sépare ensuite l'appareil par un trait de chalumeau en B, on le soude de nouveau à la canalisation de vide par l'extrémité du tube E et l'on introduit ensuite l'acroléine A, à l'abri de la lumière et de toute trace d'air, en suivant notre technique habituelle (1). Par un trait de chalumeau en C, on sépare alors définitivement l'appareil, qui se trouve prêt pour les observations et que l'on conserve, en attendant, à l'obscurité complète.

On préparait ainsi successivement toutes les ampoules destinées à la même série d'opérations.

Il est superflu d'indiquer que pendant toutes les manipulations on doit maintenir horizontalement le réservoir d'oxygène, en vue d'éviter le moindre contact entre la petite masse de verre D et la pointe P, laquelle, étant très fine, est naturellement très fragile.

Lorsqu'on désire établir le contact entre l'oxygène et l'acroléine, il suffit de donner une légère secousse au réservoir O pour briser la pointe P par le choc de la masse D.

Nota. — Dans les tableaux qui vont suivre, on n'indiquera que la pression de l'oxygène dans les réservoirs, avant sa mise en contact avec l'acroléine : il serait, en effet, trop difficile, sinon impossible, d'évaluer la pression du gaz au-dessus de l'acroléine, en raison de sa solubilité inconnue sous les pressions utilisées, et aussi parce que la combinaison (autoxydation) commence immédiatement.

On indiquera, dans une colonne, le rapport du poids de l'oxygène à celui de l'acroléine, et, dans une autre, le rapport du nombre de molécules d'oxygène à celui des molécules d'acroléine. Tous ces chiffres ont naturellement été arrondis.

A. — Recherche du seuil de l'activité catalytique de l'oxygène vis-à-vis de la condensation en disacryle.

De nombreuses expériences (voir les deux mémoires précédents) nous ont fait admettre que l'acroléine pure (en particulier exempte de toute trace d'oxygène) et à l'abri de la lumière, se conservait un an sans que s'aperçoive la moindre condensation en disacryle. Nous devrons donc considérer comme étant le seuil de l'action catalytique la plus petite action qui fera apparaître le disacryle en moins d'un an.

Pour les raisons qui ont été exposées plus haut, il faut s'attendre à trouver ces limites d'activité assez imprécises. Au-dessous d'une certaine action, on est sûr d'être plus loin que le seuil, et au-dessus d'une certaine autre action, on est sûr de ne pas l'avoir atteint. Entre les deux points se trouve un espace plus ou moins étendu

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1167.

qui comprend le seuil, sans que l'on puisse fixer exactement sa place.

a) *Recherche du seuil de la pression.*

Nous avons amené au contact de l'acroléine une même quantité d'oxygène (1/10.000e environ, en poids, de l'acroléine, soit 1 molécule d'oxygène pour environ 6.000 molécules d'acroléine) dans différents tubes, sous différentes pressions. Celles-ci variaient, dans le réservoir, de 6 millimètres à 108 millimètres.

On verra, sur le tableau ci-dessous (N° 1), que l'influence de la

TABLEAU N° 1.

Condensation de l'acroléine en disacryle
sous l'action de l'oxygène, en l'absence de lumière
Influence de la pression.
(Pressions d'oxygène variables, doses constantes 1/10.000.)

	Volume occupé par l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Pression de l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Temps en heures au bout duquel le disacryle est apparu
1re série d'essais.	0,5 cc	108 mm	400
	1	54	8.800
	2	27	7.200
	3,85	14	2.300
	9	6	8.800
2e série d'essais..	0,5	108	3
	1	54	3
	2	27	1
	3,85	14	1
	9	6	3
3e série d'essais..	0,5	108	3.100
	1	54	4.300
	2	27	3.100
	3,85	14	6.000

pression est beaucoup trop irrégulière pour qu'on puisse tirer des conclusions. Devant ces résultats, et d'autres analogues que nous ne donnons pas, nous avons renoncé à fixer le seuil de la pression.

Faisons observer que la seconde série d'essais était considérablement aberrante par rapport aux deux autres, pour une cause que nous n'avons pas pu élucider, mais que les diverses ampoules de la série avaient eu une évolution très analogue.

b) *Le seuil de la dose.*

Dans des réservoirs de volume constant nous avons introduit de l'oxygène sous des pressions diverses, en vue de déterminer quelle était la dose minima qui faisait apparaître le disacryle.

On verra, sur le tableau ci-dessous (n° 2), que l'activité de l'oxy-

TABLEAU N° 2.

Condensation de l'acroléine en disacryle
sous l'action de l'oxygène, en l'absence de lumière.

Influence simultanée de la pression et de la dose.

(Pressions et doses d'oxygène variables, volumes constants.)

	Pression de l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Rapport du poids de l'oxygène à celui de l'acroléine (valeur approximative)	Nombre approximatif de molécules d'acroléine pour 1 molécule d'oxygène	Temps en heures au bout duquel le disacryle est apparu
1re série d'essais	25 mm	1/20.000	12.000	60
	10	1/50.000	30.000	1.400
	5	1/100.000	60.000	7.400
	0,55	1/1.000.000	600.000	9.300
	0,14	1/3.500.000	2.000.000	∞ (1)
2e série d'essais	25mm	1/20.000	12.000	1
	10	1/50.000	30.000	3
	5	1/100.000	60.000	300
	1	1/500.000	300.000	120
	0,08	1/6.500.000	3.700.000	∞ (2)

(1) Sous l'influence de l'alcalinité du verre, au bout de 9 mois, l'acroléine s'est transformée en une masse solide parfaitement transparente.

(2) Actuellement, 12 mois après le début de l'expérience, l'acroléine est encore parfaitement inaltérée (limpide et fluide).

gène est considérable, puisqu'on en perçoit encore un effet certain à la dose de 1/100.000e (et sans doute à des doses très inférieures), qui correspond, en gros, à 1 molécule d'oxygène pour 60.000 molécules d'acroléine. Nous croyons donc être en droit de fixer aux environs de 1/100.000e (avec une assez grande marge) le seuil de la dose d'oxygène pour la condensation de l'acroléine en disacryle.

Un autre fait ressort également de ces essais. De l'acroléine, en présence d'une petite quantité d'oxygène, se montre beaucoup plus résistante à l'action altérante des parois de verre (condensation en résine soluble) que l'acroléine pure, laquelle est généralement gélifiée (sans trouble de disacryle) après environ 6 à 8 mois. Ce sont sans doute les traces d'acide dont l'oxygène permet la formation qui protègent l'acroléine contre l'alcalinité du verre. Et nous rappellerons, à ce sujet (voir le mémoire N° 13), l'expérience où de l'acroléine pure, préparée à l'obscurité, a pu être protégée contre l'action du verre par des traces d'un acide, l'acide phtalique.

B. — Étude de l'influence de l'oxygène sur la vitesse d'apparition du disacryle a la lumière.

Comme on l'a vu dans les mémoires précédents, la lumière est un agent très actif de condensation de l'acroléine en disacryle; et il résulte également des expériences décrites plus haut, confirmant les résultats antérieurement annoncés (1), que l'oxygène aussi est un catalyseur très actif de la même réaction. Il était intéressant de rechercher comment réagirait l'acroléine sous l'influence des deux agents de transformation agissant simultanément. Les deux actions allaient-elles multiplier leurs effets ou se contrarier?

a) *Expériences à la lumière artificielle faible.*

On a exposé à l'éclairage ordinaire d'une lampe à incandescence de 32 bougies, dans la chambre noire, une série de tubes (analogues à ceux qui ont servi dans les essais ci-dessus) où l'on pouvait mettre au contact de l'acroléine, au moment voulu, des quantités variables d'oxygène. Les trois séries d'essais ont été faites dans des conditions d'éclairement qui variaient légèrement de l'une à l'autre.

Les trois premières séries d'expériences (tableau n° 3) ont été faites à des pressions d'oxygène initiales (dans le réservoir) comprises entre $0^{mm},12$ et 25 mm. Quand on rapproche ces tableaux des deux précédents (pression du même ordre et obscurité), on ne voit apparaître dans l'ensemble aucune accélération attribuable à une influence de la lumière qui s'ajouterait à celle de l'oxygène, bien que l'action de la lumière soit loin d'être négligeable, comme le montre son action sur les témoins, qui se sont tous troublés en moins de 2 semaines au lieu de un an environ, délai adopté pour des observations à l'obscurité.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 1152.

Tableau n° 3.

Condensation de l'acroléine en disacryle sous l'action de l'oxygène et de la lumière artificielle faible.

Influence simultanée de la pression et de la dose.

(Pressions et doses d'oxygène variables, volumes constants.)

	Pression de l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Rapport du poids de l'oxygène à celui de l'acroléine (valeur approximative)	Nombre approximatif de molécules d'acroléine pour 1 molécule d'oxygène	Temps en heures au bout duquel le disacryle est apparu
1re série d'essais	25mm	1/20.000	12.000	1
	10	1/50.000	30.000	60
	5	1/100.000	60.000	140
	1,03	1/500.000	300.000	570
	0,15	1/3.500.000	2.000.000	(1)
	Témoin			300
2e série d'essais	25mm	1/20.000	12.000	2.400
	10	1/50.000	30.000	3.000
	5	1/100.000	60.000	1.500
	0,8	1/650.000	370.000	120
	0,12	1/3.500.000	2.000.000	450
	Témoin			240
3e série d'essais	25mm	1/20.000	12.000	0h,45min
	10	1/50.000	30.000	3
	5	1/100.000	60.000	2.700
	0,8	1/650.000	370.000	140
	0,12	1/3.500.000	2.000.000	330
	Témoin			48

(1) Après 1.000 heures, le tube a été cassé accidentellement; le liquide était encore limpide.

Ainsi les deux actions ne s'exaltent pas mutuellement. On a même l'impression qu'elles se contrarient : le trouble est apparu plus tard dans plusieurs des tubes où l'acroléine était exposée à la lumière en présence d'oxygène que dans le témoin correspondant où elle était soumise à la seule influence de la lumière. C'est pourquoi nous avons exécuté une quatrième série d'essais, en opérant cette fois sur une échelle plus étendue de pressions d'oxygène (tableau n° 4).

TABLEAU N° 4.

Condensation de l'acroléine en disacryle
sous l'action de l'oxygène et de la lumière artificielle faible.

Influence simultanée de la pression et de la dose.

(Pressions et doses d'oxygène variables, volumes constants.)

Pression de l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Rapport du poids de l'oxygène à celui de l'acroléine (valeur approximative)	Nombre approximatif de molécules d'acroléine pour 1 molécule d'oxygène	Temps en heures au bout duquel le disacryle est apparu
756 millimètres ..	1/690	400	< 21 (1)
500 — ..	1/1.050	600	< 21 (1)
250 — ..	1/2.100	1.200	< 21 (1)
100 — ..	1/5.200	3.000	18
75 — ..	1/7.000	4.000	< 21 (1)
50 — ..	1/10.000	6.000	2.500
25 — ..	1/20.000	12.000	5.700
10 — ..	1/50.000	30.000	2.600
5 — .	1/100.000	60.000	2.400
1 — ..	1/500.000	300.000	240
0,11 — ..	1/3.500.000	2.000.000	72
0,10 — .	1/5.000.000	3.000.000	260
0,053 — ..	1/10.000.000	6.000.000	900
0,013 — ..	1/35.000.000	20.000.000	300
Témoin			140

(1) L'apparition du disacryle a eu lieu pendant les heures de clôture du laboratoire, il n'a pas été possible de noter l'heure exacte.

Ces expériences font apparaître un minimum de vitesse de condensation très net pour les pressions d'oxygène variant entre 1 et 75 mm.

Le contenu de l'un des tubes (25 millim.) était encore complètement limpide après 7 mois, et il semble donc bien qu'il y ait antagonisme, pour la formation du disacryle, entre l'action de l'oxygène et celle de la lumière.

N'ayant pas répété cette expérience, nous ne sommes naturellement pas certains que le minimum se retrouverait toujours à la même dilution.

Cependant nous n'avons pas cru devoir entreprendre les nombreux essais qu'il eût été indispensable d'exécuter pour serrer le problème de plus près et préciser le degré d'antagonisme des deux actions catalytiques.

Nous nous sommes contentés de recueillir la conclusion formelle qui se dégage des expériences ci-dessus : *l'activité catalytique de la lumière n'exalte sûrement pas celle de l'oxygène, il est même probable que les deux actions sont antagonistes.*

b) *Expériences à la lumière solaire.*

1° *A la lumière solaire diffuse.* — Les essais furent faits en juin 1923, le temps étant couvert, à l'intérieur du laboratoire (assez loin de la fenêtre).

TABLEAU N° 5.

Condensation de l'acroléine en disacryle
sous l'action de l'oxygène et de la lumière solaire diffuse.

Influence simultanée de la pression et de la dose.

(Pressions et doses d'oxygène variables, volumes constants.)

Pression de l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Rapport du poids de l'oxygène à celui de l'acroléine (valeur approximative)	Nombre approximatif de molécules d'acroléine pour 1 molécule d'oxygène.	Temps en minutes au bout duquel le disacryle est apparu
25 millimètres...	1/20.000	12.000	230
10 — ...	1/50.000	30.000	43
5 — ...	1/100.000	60.000	13
0,8 — ...	1/650.000	370.000	20
0,085 — ..	1/6.500.000	3.700.000	20
Témoin..........			20

En examinant les chiffres du tableau (n° 5), on voit apparaître encore ici un antagoniste des deux actions.

A la vérité, si l'on voulait être tout à fait rigoureux. il faudrait tenir compte, pour le déduire du temps observé avant l'apparition du disacryle, du temps que durait l'absorption chimique de l'oxygène, laquelle, comme nous le savons, consomme la forme active A′ et l'empêche, par conséquent, de donner du disacryle. Mais étant donné l'état de grande raréfaction où se trouve l'oxygène, il ne saurait s'emparer que d'une minime proportion de molécules A′, de sorte que le début de la réaction $A' \rightarrow D$ ne peut pas être retardé d'une manière appréciable par la réaction d'oxydation $A' \rightarrow AO$ (1). Nous accepterons donc les résultats bruts des mesures.

2° *A la lumière solaire directe.* — Nous donnons, dans le tableau ci-dessous (n° 6), le résultat de nos essais.

Par suite d'un oubli, aucun tube témoin ne figurait dans cette série. Toutefois, nos nombreux essais nous permettent de supposer que le témoin se serait troublé en un temps ne dépassant pas une minute. On voit donc que l'action de l'oxygène retarde nettement celle de la lumière (compte tenu des réserves faites plus haut au sujet du temps préalable durant lequel l'acroléine absorbe l'oxygène).

Nous croyons ainsi pouvoir conclure à une action antagoniste de l'oxygène vis-à-vis de la lumière.

C. — Étude de l'influence de l'oxygène sur la vitesse d'apparition du disacryle a la lumière, en présence d'hydroquinone.

D'après les expériences qui précèdent, les actions de l'oxygène et de la lumière se contrarient dans le phénomène de la condensation de l'acroléine en disacryle, ce qui permet de conclure logiquement que leurs mécanismes sont différents. Il était intéressant d'opposer à ces deux agents intervenant simultanément l'action de l'hydroquinone, qui les contrarie l'un et autre.

(1) Il y a lieu de rappeler ici que, dans les expériences ordinaires d'oxydation en tubes barométriques, pour l'étude de l'action des antioxygènes sur l'acroléine, on constate toujours le début de la transformation en disacryle avant que la pression d'oxygène ait atteint les faibles valeurs ci-dessus, soit, en moyenne, à partir d'un degré de raréfaction qui est de l'ordre de 65 mm. de mercure. En réalité donc, quand on disait que la formation de disacryle n'avait jamais lieu tant qu'il y avait de l'oxygène libre, il allait de soi, comme c'était une question d'action de masse, que cette affirmation n'était pas valable sous une forme aussi absolue, et qu'elle cessait de l'être dans les cas limites de pressions d'oxygène très faibles. Il s'agit manifestement d'une lutte de vitesse entre deux réactions, et il était bien évident que, pour un degré de raréfaction avancé l'absorption de l'oxygène n'était plus assez rapide pour fixer toutes les molécules A′ qui pouvaient se former à mesure de l'oxydation. Toutefois, l'apparition du disacryle dans les expériences d'absorption de l'oxygène en tubes barométriques est toujours assez brusque et non pas progressive, comme semblerait le faire supposer cette interprétation. Il y a là un point qui ne pourrait être élucidé que par de nouvelles et très délicates expériences.

TABLEAU N° 6.

Condensation de l'acroléine en disacryle sous l'action de l'oxygène et de la lumière solaire directe (28 septembre 1923).

Influence simultanée de la pression et de la dose.

(Pressions et doses d'oxygène variables, volumes constants.)

Pression de l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Rapport du poids de l'oxygène à celui de l'acroléine (valeur approximative)	Nombre approximatif de molécules d'acroléine pour 1 molécule d'oxygène	Temps en minutes au bout duquel le disacryle est apparu
760 millimètres...	1/690	400	88
350 — ...	1/1.500	850	48
170 — ...	1/3.000	1.700	31
80 — ...	1/6.500	3.700	12
40 — ...	1/13.000	7.000	10
25 — ...	1/20.000	12.000	8

a) *Action de l'oxygène, à des doses variables, sur l'acroléine à la lumière solaire directe, en présence de l'hydroquinone*

Nous ne pouvions pas exécuter des expériences à la lumière artificielle faible, ni à la lumière solaire diffuse, parce qu'elles auraient duré des années. C'est donc à la lumière solaire directe que nous avons opéré. On a employé l'hydroquinone à la dose de 1/1.000^e (tableau n° 7).

La durée de stabilité augmente quand la quantité d'oxygene augmente : l'oxygène semble donc accroître l'action empêchante de l'hydroquinone vis-à-vis de la lumière.

Un certain nombre d'expériences, purement qualitatives celles-là, confirment ce résultat. Bornons-nous à citer celles d'avril 1922, qui furent effectuées parallèlement à celles qui sont relatées dans le mémoire n° 13 : l'acroléine, on se le rappelle, n'avait été protégée par l'hydroquinone contre la lumière solaire que pendant un petit nombre d'heures. Au contraire, les échantillons exposés dans les mêmes conditions, mais protégés à la fois par l'hydroquinone et par une petite quantité d'air, se sont montrés beaucoup plus résistants : nous possédons encore, après deux ans et demi (conservation, depuis cette époque, à la lumière diffuse), deux d'entre eux dans un état de conservation relativement satisfaisant.

On voit, *en résumé*, que l'acroléine est extraordinairement sensible à l'action de l'oxygène au point de vue de sa condensation en

TABLEAU N° 7.

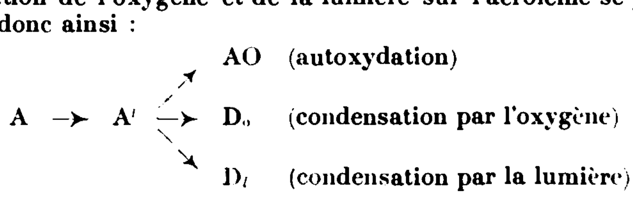
Condensation de l'acroléine en disacryle sous l'action de l'oxygène et de la lumière solaire directe (28 septembre 1923) en présence d'hydroquinone à la dose de 1/1.000.

Influence simultanée de la pression et de la dose.

(Pressions et doses d'oxygène variables, volumes constants.)

Pression de l'oxygène dans le réservoir au début de l'expérience	Rapport du poids de l'oxygène à celui de l'acroléine (valeur approximative)	Nombre approximatif de molécules d'acroléine pour 1 molécule d'oxygène	Temps en minutes au bout duquel le disacryle est apparu
760 millimètres...	1/690	400	420
350 — ...	1/1.500	850	185
170 — ..	1/3.000	1.700	220
80 — ...	1/6.500	3.700	165
40 — ...	1/13.000	7.000	160
25 — ...	1/20.000	12.000	145

disacryle. Cet agent chimique se rapproche donc, sous ce rapport, de la lumière. Mais le mode d'action n'est pas le même dans les deux cas, et, en outre, les deux actions paraissent être légèrement antagonistes. D'où cette idée, dont il y aura lieu de faire la vérification expérimentale directe, que le disacryle de la lumière D_l est peut-être différent de celui de l'oxygène D_o (1). Notre schéma général de l'action de l'oxygène et de la lumière sur l'acroléine se présenterait donc ainsi :



CONCLUSIONS GÉNÉRALES

A. — Nous résumerons brièvement les faits les plus saillants que nous avons mis en évidence au cours de la longue étude qui a fait l'objet du présent mémoire et des deux précédents, avec les conclusions principales qui en découlent.

a) L'activité de la lumière blanche (en l'absence de toute trace

(1) Ainsi se confirme le bien-fondé des réserves déjà faites sur ce point (*Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1152).

d'oxygène) comme agent de condensation de l'acroléine est considérable : il suffit d'une minute d'exposition de la substance à la lumière du jour (lumière directe, soleil fort), pour qu'il se forme autant de disacryle qu'en un an à l'obscurité. L'accélération observée est de l'ordre de 500.000 fois.

Dans cette transformation, seuls agissent les rayons les plus réfrangibles (du bleu au violet), et ce fait très net que nous avons observé est d'autant plus indiscutable que c'est une autre région du spectre (rouge orange) qui recevait le plus d'énergie.

Les radiations dont nous avons observé l'activité sur le phénomène de la condensation sont précisément celles dont Victor Henri a constaté l'absorption par l'acroléine.

D'intimes traces d'oxygène (moins de 1/100.000e), agissant rigoureusement à l'abri de la lumière, causent aussi la condensation de l'acroléine en disacryle, et la puissance catalytique de ce gaz est comparable à celle de la lumière.

La lumière et l'oxygène agissent sur le même stade, le deuxième, de la condensation.

Alors que la lumière et l'oxygène agissant séparément produisent la condensation, leurs actions, quand elles sont simultanées, au lieu de s'exalter mutuellement, paraissent être antagonistes.

En ce qui concerne l'autoxydation, elle est peu influencée par la lumière blanche, dont l'action est ici incomparablement moindre que pour la condensation en disacryle. Une intensité lumineuse qui accélère environ 500.000 fois la condensation n'accélère que 4 fois l'autoxydation : elle est, environ, 100.000 fois moins active pour la seconde réaction que pour la première.

Il est intéressant de remarquer que la petitesse de cette action ne tient pas à l'antagonisme de radiations favorisantes et de radiations contrariantes, attendu que l'action, d'ailleurs très faible, des différentes parties du spectre, est analogue à celle de la lumière blanche.

La lumière visible ne paraît pas exercer d'action activante sur les molécules d'acroléine, ou, tout au moins, son action, si elle existe, est très faible : l'activation de l'acroléine est due, soit à des causes internes (chocs des molécules), soit à des radiations autres que celles du spectre visible.

b) Le résultat principal qui ressort de ces recherches est une réponse nette à la question pour la solution de laquelle nous les avions surtout entreprises : la part qui revient à un mécanisme de désactivation de l'acroléine, dans l'action antioxygène de l'hydroquinone sur l'autoxydation de cette substance, s'il y en a une, ne peut être que très faible.

B. — Une réflexion générale trouvera ici sa place : c'est l'extrême complexité de phénomènes, en apparence simples, qui se produisent entre molécules aussi petites que l'acroléine (3 atomes de carbone, 4 atomes d'hydrogène, 1 atome d'oxygène : C^3H^4O) et l'oxygène O^2. Lorsqu'on cherche à établir une conclusion sur des bases solides, à combien de causes d'erreur ne se heurte-t-on pas ! Que de difficultés à vaincre, que de précautions à prendre, quand on met en œuvre ces infiniment petits, aux actions si puissantes, que sont les cata-

lyseurs, pour reproduire exactement une expérience antérieure et pour retrouver des résultats simplement analogues!

Aussi nous sommes-nous imposé de ne tirer de conclusions fermes de nos expériences qu'avec la plus grande circonspection : une déduction, tirée de la comparaison entre deux essais, n'était valable à nos yeux que si la différence enregistrée dépassait considérablement les écarts accidentels.

Pour la même raison, nous nous sommes tout d'abord volontairement bornés à l'examen exclusif, mais approfondi, d'un cas particulier, tout à fait limité, à savoir, l'action d'un antioxygène déterminé, l'hydroquinone, sur l'autoxydation d'un corps déterminé, l'acroléine. En concentrant ainsi nos efforts sur un point aussi précis, nous avions pour dessein de rassembler des données expérimentales sûres, susceptibles de servir de base à une discussion sérieuse, d'où nous partirions ensuite pour arriver, de proche en proche et par de nouvelles recherches, à bâtir un système qui se raccorderait harmonieusement avec celui dont nous poursuivons l'édification par un tout autre mode d'expérimentation.

Mais, quoique provenant d'une étude bien délimitée dans ses conditions et son objet immédiat, les résultats actuellement en notre possession ont déjà des conséquences lointaines. C'est ainsi qu'ils sont en contradiction formelle avec la théorie d'après laquelle les antioxygènes agiraient, d'une façon générale, en désactivant le corps autoxydable. Cette manière de voir avait déjà contre elle deux arguments importants :

1° La grande variété tout à la fois des antioxygènes et des corps autoxydables.

Il faudrait admettre que les réactifs d'une série aussi hétérogène que la suivante, par exemple : iode, iodure de potassium, soufre, hydroquinone, acide thiohydracrylique, etc..., agissent sur une même substance, l'aldéhyde benzoïque, par exemple, en la modifiant de la même manière. Il faudrait admettre également que les substances d'une collection aussi variée que la suivante : aldéhyde benzoïque, acroléine, essence de térébenthine, sulfite de sodium, huile de lin, etc..., subissent toutes des modifications identiques au contact d'un même réactif, l'éthylxanthogénamide, par exemple. Les deux suppositions sont peu vraisemblables l'une et l'autre (1).

2° La parenté des actions catalytiques inverses. Nous avons établi (2) qu'un catalyseur négatif (antioxygène) pouvait aussi fonctionner suivant les circonstances comme catalyseur positif (prooxygène), et même qu'un catalyseur très actif dans un sens était généralement très actif en sens contraire quand il se trouve que les circonstances inversent son action. On ne verrait pas comment, dans l'hypothèse de la désactivation par les antioxygènes, pourraient s'expliquer cette parenté des catalyses inverses et le passage si facile de l'une à l'autre.

(1) Cette objection aurait moins de force contre la théorie basée sur la désactivation de l'oxygène, puisque, dans l'infinie variété des phénomènes d'autoxydation, nous trouvons toujours quelque chose qui reste identique à soi-même : l'oxygène.

(2) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *C. R.*, t. 175-176-178-179.

Nos nouveaux résultats portent un coup direct à l'interprétation de l'action antioxygène par voie de désactivation, en démontrant dans un cas déterminé qu'elle est certainement insuffisante. Elle ne saurait donc être adoptée comme théorie générale de l'action antioxygène. On admettra d'ailleurs qu'il serait bien extraordinaire que, dans le cas que nous avons étudié, nous fussions juste tombés sur une exception. Mais, de toute manière, comme on ne peut pas interpréter l'action antioxygène de l'hydroquinone sur l'acroléine par une désactivation de celle-ci, la nécessité d'une autre théorie s'impose.

Toutefois, nous ne considérons pas comme impossible que, dans certains cas particuliers, certains réactifs antioxygènes produisent une désactivation importante, qui viendrait ajouter son effet de ralentissement à celui que produirait un autre mécanisme. Peut-être même trouvera-t-on des substances qui agiront exclusivement par désactivation; mais, à priori, on peut affirmer que l'action de semblables réactifs sera limitée soit à un corps autoxydable déterminé, soit à un groupe de corps autoxydables étroitement apparentés.

Les phénomènes de catalyse d'autoxydation, dont par ailleurs nous continuons l'étude, sont, nous y insistons encore, très complexes, et il est possible que parfois l'effet catalytique global soit la résultante de plusieurs effets se produisant suivant des processus différents. Aussi, bien que nous ayons donné une théorie de ces phénomènes, nous ne perdons pas de vue les autres mécanismes possibles.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

Nota. — Ces recherches de Photochimie ont été subventionnées par la Fondation Edmond de Rotschild.

N° 164. — Sur les variations avec la température des poids moléculaires du sodium, du potassium et du tellure; par A. JOUNIAUX.

(19.10.1924.)

1° *Sodium et potassium.* — Dans l'étude, parue dans ce *Bulletin*, que nous avons consacrée aux variations du poids moléculaire du mercure avec la température, nous avons admis implicitement que les molécules du sodium et du potassium étaient monoatomiques, au moins à leur température de fusion : nous allons montrer qu'il en est bien ainsi.

La détermination de la densité de vapeur de ces métaux a présenté des difficultés particulières. Il semble résulter des mesures que Dittmar a faites en collaboration, d'abord avec Dewar (1), ensuite avec Scott (2), que les molécules du sodium et du potassium seraient biatomiques à 1040°. Mais ces mesures ont été faites dans des vases de fer, métal qui, à haute température, forme des alliages

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 1873, t. **21**, p. 203.
(2) *Proc. Roy. Soc.*, 1879, t. **29**, p. 490.

dont les propriétés sont différentes de celles du métal alcalin pur. De nouvelles expériences exécutées dans des vases de platine par Dewar et Scott (1), ont donné des résultats montrant cette fois la monoatomicité des molécules du sodium et du potassium vers 1000°. V. Meyer (2) a fait remarquer que le platine lui-même est attaqué, en sorte que le problème posé ne peut être résolu que par l'utilisation des vases de graphite.

Les tensions de vapeur n'ont pas conduit elles aussi à des conclusions certaines. Les tensions de vapeur du sodium en particulier sont bien connues à partir de 350°, depuis les recherches de Hackspill (3) qui n'a pu poursuivre ses déterminations au delà de 400° : l'attaque du verre par le métal rendant les lectures impossibles. L'extrapolation de la courbe des tensions de vapeur jusqu'au point d'ébullition du sodium (soit 880°, d'après les résultats concordants de Ruff et Johannsen (4), d'une part, de Heycook et Lamplough (5) de l'autre), est trop aléatoire en une lacune thermique aussi considérable; il devenait impossible d'avoir $\frac{dp}{dt}$ avec exactitude et le calcul de L par la formule de Clapeyron ne peut être correct.

Evitant les causes d'erreurs des mesures de Jewett (6) et de Gebhardt (7), Hackspill a repris la détermination des densités de vapeur saturante des métaux alcalins, mais n'a obtenu que des résultats assez peu satisfaisants à cause ici encore, de l'attaque du verre par le métal. Si, appliquant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on calcule avec Hackspill la densité de vapeur du sodium et du potassium au moyen des tensions de vapeur, en admettant que la molécule de ces métaux est monoatomique, on obtient des nombres qui ne concordent peut être pas très bien avec les densités expérimentales, mais la concordance serait encore beaucoup moins satisfaisante en prenant un poids moléculaire double et Hackspill conclut dans son mémoire que les résultats obtenus dans la détermination des densités de vapeur saturante fournissent par comparaison avec les tensions de vapeur un argument des plus sérieux en faveur de la monoatomicité des métaux alcalins.

Appliquée aux métaux alcalins, la loi de Eötvös-Ramsay ne donne pas non plus de résultats probants. Avec les constantes critiques calculées par Hackspill et par Van Laar (8) et les valeurs de la tension superficielle au point de fusion données par Hildebrand, Hogness et Taylor (9), nous n'avons obtenu dans le calcul des poids moléculaires que des nombres manifestement inexacts. Des extrapolations peut-être trop audacieuses et les difficultés con-

(1) *Chem. News*, 1879, t. **60**, p. 293.
(2) *D. ch. G.*, 1880, t. **13**, p. 391.
(3) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, t. **28**, p. 613.
(4) *D. ch. G.*, 1905, t. **14**, p. 3601.
(5) *Proc. chem. Soc.*, 1912, t. **28**, p. 3.
(6) *Phil. Mag.* (6), 1902, t. **4**, p. 546.
(7) *Diss. Erlangen*, 1903.
(8) *Zeit. anorg. Ch.*, 1918, t. **104**, p. 146.
(9) *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2829.

sidérables de mesure des tensions superficielles avec des éléments aussi altérables que les métaux alcalins, sont sans doute les causes de cet insuccès.

Seules, les méthodes tonométrique et cryoscopique, nous ont donné des résultats cohérents et dignes d'être retenus.

Après Ramsay (1), mais avec une précision plus satisfaisante encore, Beckmann et Liesche (2) ont étudié en particulier l'ébullioscopie dans le mercure du potassium et du sodium. Les mesures des élévations Δ du point d'ébuliition de 9 amalgames de concentrations P progressivement croissantes, nous a permis de déterminer graphiquement $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0$. Le tracé de la courbe des $\frac{P}{\Delta}$ en fonction de P, montre que :

pour le sodium..... $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 0,206$. D'où : $M = 113 \times 0,206 = 23,3$

pour le potassium.. $\left(\frac{P}{\Delta}\right)_0 = 0,365$. D'où : $M = 113 \times 0,365 = 41,2$

Il n'est donc pas douteux qu'à la température d'ébuliition du mercure, les molécules du sodium et du potassium sont monoatomiques.

La cryoscopie du sodium dans certains métaux, choisis de manière à jalonner les températures aussi régulièrement que possible, nous a conduit elle aussi à des conclusions très nettes.

Les résultats numériques que Mathewson (3) a obtenus dans son étude sur la fusibilité des alliages de sodium et d'*or*, nous ont donné les abaissements C du point de solidification des mélanges contenant un poids P de sodium en dissolution dans 100 gr. d'or. Traçant la courbe des $\frac{C}{P}$ en fonction de P, il est aisé de déterminer graphiquement la valeur de $\frac{C}{P}$ à l'origine, c'est-à-dire pour une concentration nulle en sodium; on obtient ainsi :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 88,6$$

La température absolue de fusion T de l'or est 1336° et la chaleur latente de fusion L, est de 16 calories d'après Crompton.

La formule de Van' t Hoff, combinée avec l'expression analytique de la loi cryoscopique de Raoult, donne dans ces conditions :

$$M = \frac{0,02\,T^2}{L\left(\frac{C}{P}\right)_0} = \frac{0,02 \times 1336 \times 1336}{16 \times 88,6} = 25,1$$

(1) *Chem. soc. trans.*, 1889, t. 55, p. 521.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1914, t. 89, p. 182.
(3) *Zeits. Metall.*, t. 1, p. 54 et 85.

La fusibilité des alliages sodium-*argent* a été étudiée par Mathewson et par Quercigh (1) : le travail de ce dernier auteur montre en particulier que lors de la solidification commençante, il se précipite non du dissolvant pur, mais des cristaux mixtes contenant de 0 à 13 atomes 0/0 de sodium. Correction faite de cette influence, nous avons trouvé que le coefficient d'abaissement à l'origine est égal à 60. Pour l'argent :

$$T = 1233,5 \quad \text{et} \quad L = 21^{\text{Cal}},1$$

On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 1233,5 \times 1233,5}{21,1 \times 60} = 24,0$$

Aux températures de fusion de l'or et de l'argent, la molécule de sodium est donc nettement monoatomique. Il en est de même encore aux températures inférieures, comme le met en évidence le tableau suivant, dans lequel nous avons inscrit : dans la 1re colonne la température absolue de fusion du métal allié au sodium, dans la 2e, la chaleur latente de fusion de ce métal, dans la 3e, les valeurs de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$ déterminées par la méthode graphique que nous avons indiquée et enfin dans la 4e, la valeur du poids moléculaire du sodium donnée par la formule de Raoult-Van't Hoff.

	T	L	$\left(\frac{C}{P}\right)_0$	M
Antimoine..........	903	40,5	15,25 (2)	26,4
Tellure.............	724	19,0	20,0 (3)	27,5
Cadmium..........	594	13,7	22,2 (4-5)	23,2
Etain..............	505	14,252	14,7 (6-7)	24,3
Potassium..........	335,5	14,63	5,6 (8-9)	27,4

Toutes ces expériences, tant tonométriques que cryoscopiques, montrent que la molécule du sodium est constamment monoatomique entre 1063° (point de fusion de l'or) et 63°,5 (point de fusion du potassium).

Il semble qu'aux températures inférieures, cette molécule éprouve un commencement de condensation. Les recherches de Tammanu (10), Vanstone (11), Rogers (12), sur la cryoscopie du sodium dans le *mer-*

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1910, t. **68**, p. 301.
(2) Mathewson, *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. **50**, p. 192.
(3) Pellini et Quercigh, *Rendic. R. Accad. d. Lincei* (5), t. **19**, II, p. 352.
(4) Heycock et Neville, *Chem. soc. trans.*, 1892, t. **61**, p. 897.
(5) Kurnakow, *Zeit. anorg. Ch.*, 1900, t. **23**, p. 456.
(6) Mathewson, *Zeit. anorg. Ch.*, 1905, t. **46**, p. 94.
(7) Heycock et Neville, *Chem. soc. trans.*, 1890, t. **57**, p. 380.
(8) Van Rossen Hoogendyk van Bleiswyk, *Zeit. anorg. Ch.*, t. **74**, p. 154.
(9) Kurnakow et Puschin, *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. **30**, p. 109.
(10) *Zeit. phys. Ch.*, 1889, t. **3**, p. 441.
(11) *Trans. Farad. soc.*, t. **7**, p. 46.
(12) *Physic. Rev.* (2), 1916, t. **8**, p. 274.

cure, nous ont permis de déterminer $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 14,7$. On a donc :

$$M = \frac{0,02 \times 234,2 \times 234,2}{2,84 \times 14,7} = 26,27$$

Nous avons fixé à 279,3 le poids moléculaire du mercure à sa température de fusion, le poids moléculaire réel du sodium, cryoscopé dans le mercure, est donc :

$$\frac{26,27 \times 279,3}{200,6} = 36,57$$

A $-38°,9$ centigrades, le sodium serait donc constitué par un mélange de molécules mono- et bi-atomiques, sensiblement à parties égales.

Cette histoire du sodium paraît être également celle du potassium. Nous avons vu précédemment que, à la température d'ébullition du mercure, la molécule de potassium était monoatomique. Les expériences suivantes démontrent que, aux basses températures, cette molécule est condensée.

Si les résultats obtenus par Kurnakow et Puschin (1) dans leur étude thermique des mélanges de potassium et de *thallium* sont trop peu nombreux et surtout trop irréguliers pour qu'il soit possible d'en faire état, en revanche les travaux concordants d'Heycock et Neville (2), Kurnakow et Puschin, Van Rossen Hoogendyk van Bleiswyk, sur la fusibilité des alliages potassium-*sodium* à haute teneur en sodium, nous autorisent de fixer ici à 2,12 la valeur de $\left(\frac{C}{P}\right)_0$. Le sodium fondant à 98° centigrades et sa chaleur latente de fusion étant de $27^{Cal},23$ d'après Rengade, on a :

$$M = \frac{0,02 \times 371 \times 371}{27,23 \times 2,12} = 47,6$$

Par ailleurs, l'étude que Janecke (3) a faite de la fusibilité des *amalgames* de potassium, nous a conduit à attribuer la valeur 8 au coefficient d'abaissement à l'origine. A $-39°,6$, on aurait donc :

$$M = \frac{0,02 \times 234,2 \times 234,2}{2,84 \times 8} \times \frac{279,3}{200,6} = 67,1$$

Si on tient compte du degré d'approximation avec lequel les méthodes cryoscopique et ébullioscopique permettent la détermination des poids moléculaires, on peut, semble-t-il, conclure que par un abaissement progressif de la température, la molécule

(1) *Zeit. anorg. Ch.*, 1902, t. 30, p. 86.
(2) *Chem. soc. trans.*, 1889, t. 55, p. 674.
(3) *Zeit. phys. Ch.*, 1907, t. 58, p. 245.

du potassium demeure sensiblement monoatomique jusqu'aux approches de son point de fusion, pour subir ensuite une condensation progressive d'autant plus accentuée que cette température décroît davantage;

2° *Tellure.* — H. Sainte-Claire Deville et Troost (1) ont trouvé pour valeur de la densité de vapeur de ce métalloïde : 9,0 à 1390° et 9,08 à 1439°. Biltz (2) donne 9,13 comme résultat de ses déterminations effectuées à une température comprise entre 1750° et 1800°. Le poids moléculaire du tellure serait donc, d'après ces expériences :

$$9,00 \times 28,97 = 260,7 \quad \text{à } 1390^\circ$$
$$9,08 \times 28,97 = 263,0 \quad \text{à } 1439$$
$$9,13 \times 28,97 = 264,5 \quad \text{entre } 1750 \text{ et } 1800^\circ$$

Le poids atomique du tellure étant 127,5, la molécule de cet élément est sensiblement biatomique aux températures précitées. Si ces déterminations comportent une grande précision, on remarque que le poids moléculaire croît rapidement avec la température pour rester ensuite constant, ou passer par un minimum vers 1800° : il y a là un fait sur lequel nous reviendrons prochainement pour en montrer la généralisation.

En un mémoire précédent, nous avons observé que la cryoscopie du mercure dans le tellure fondu donne 201,3 pour poids moléculaire du mercure, valeur qui se confond sensiblement avec le poids atomique (200,6) de ce métal. Or, à la température de fusion (451° centigrades) du tellure, la molécule de mercure est certainement monoatomique : les nombreuses expériences de détermination de la densité de vapeur de ce métal entre 440 et 1500°, ont mis ce fait en évidence. Nous pouvons en conclure qu'à 357° centigrades, la molécule de tellure est formée d'un seul atome.

Il semble bien qu'aux températures inférieures au point d'ébullition du mercure, la molécule de tellure devient à nouveau plus complexe. Des recherches de Jaeger et Menke (3) sur la fusibilité des mélanges d'iode et de tellure, il résulte qu'au point eutectique $\frac{C}{P} = 2,39$. L'iode fondant à 114° centigrades, soit 387° absolus, et la chaleur latente de fusion de ce métalloïde étant de $11^{Cal},71$, on a :

$$M = \frac{0,02 \times 387 \times 387}{11,71 \times 2,39} = 106,9$$

La molécule d'iode étant biatomique à son point de fusion, le poids moléculaire réel du tellure à 114° centigrades est : $106,9 \times 2$, soit 213,8.

Biatomique aux températures élevées, la molécule de tellure est

(1) *Ann. Chim. Phys.* (3), 1860, t. **58**, p. 290.
(2) *Zeit. phys. Ch.*, 1896, t. **19**, p. 385.
(3) *Zeit. anorg. Ch.*, t. **75**, p. 259.

donc monoatomique dans les parages du point d'ébullition du mercure, cette molécule se condense à nouveau à toute température inférieure. Si on représente graphiquement les résultats numériques en portant les températures en abscisses et les poids moléculaires en ordonnées, l'allure du phénomène se traduit par une courbe en forme de coupe qui illustre toutes les réactions endothermiques : la condensation des atomes de tellure se fait donc avec absorption de chaleur. Nous retrouvons ici une particularité que nous avons déjà signalée à plusieurs reprises dans l'étude que nous avons consacrée aux métaux, particularité qui paraît caractériser toutes les réactions constitutives de la molécule des éléments à partir des atomes.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 165. — L'absorption de la lumière violette par les substances organiques (V) ; par Mlle E. KEPIANKA et L. MARCHLEWSKI (1).

(16.10.1924.)

Dans ce travail nous présentons les résultats de recherches se rapportant à l'absorption de la lumière ultra-violette par l'acide benzoïque et par le phénol, ainsi que le mélange de ces deux substances. La façon dont se comportent les mélanges a pour nous une signification particulière à cause de recherches ultérieures, se rapportant aux coefficients d'extinction des mélanges de colorants. Mme M. v. Havas s'est occupée déjà de ce problème, en faisant des recherches sur la partie visible de spectres de mélanges de colorants au moyen de l'appareil de König et Martens. L'auteur mentionnée fut amenée à conclure que dans le cas de colorants ne réagissant pas chimiquement entre eux, les coefficients des mélanges sont égaux à la somme des coefficients d'extinction des colorants, pris en particulier. Les deux substances sur lesquelles nos recherches furent opérées, furent purifiées avec soin. L'acide benzoïque nous fut obligeamment donné par M. le professeur Swietoslawski ; c'est une préparation identique à celle dont il s'est servi dans ses recherches termochimiques bien connues.

Notre phénol fut obtenu par voie de synthèse et purifié au moyen d'une distillation fractionnée.

Nous déterminâmes les coefficients d'extinction par la même méthode que dans nos recherches antérieures, en nous servant de l'appareil de Hilger. On opéra nos recherches sur des solutions aqueuses des deux substances.

On se servit de plaques au gélatino-bromure d'argent de Perutz (plaques CXXI, CXXII et CXXVIII).

La moyenne fut extraite des valeurs ci-dessous et comparée aux coefficients d'extinction déterminés pour une solution contenant

(1) Présenté dans la séance du 22 juin de l'Académie polonaise des Sciences et des Lettres.

1. *Acide benzoïque.* — Concentration : 0mol,002 en 1000 cc. d'eau, couche = 1/2 cm.

α		Plaque CXXI	Plaque CXXII	Plaque CXXVIII
1,5	λ	2489	2483	2488
1,4	»	2497	2486	2492
1,3	»	2504	2491	2498
1,2	»	2511	2497	2500
1,1	»	2513	2503	2507
1,0	»	2520	2511	2513
0,9	»	2529	2518	2522
0,8	»	2539, 2697, 2778	2530, 2691, 2750	2534, 2680, 2771
0,7	»	2565, 2651, 2806	2545, 2653, 2803	2550, 2648, 2792
0,6	»	2609, 2631, 2821	2578, 2618, 2822	2586, 2632, 2819
0,5	»	2834	2838	2830
0,4	»	2854	2846	2853
0,3	»	2860	2860	2863
0,2	»	2877	2867	2879
0,1	»	2881	2891	2901
0,0	»	3201	3232	3290

0mol,001 en 1 l. d'eau et pour une couche de 1 cm. d'épaisseur (plaque CXXIII) :

α	Moyenne	Plaque CXXIII
1,5	2486	2488
1,4	2491	2492
1,3	2497	2498
1,2	2503	2503
1,1	2508	2500
1,0	2515	2518
0,9	2523	2522
0,8	2534, 2686, 2766	2541, 2683, 2762
0,7	2553, 2650, 2800	2562, 2648, 2798
0,6	2591, 2627, 2821	2602, 2632, 2820
0,5	2834	2839
0,4	2851	2854
0,3	2861	2863
0,2	2874	2879
1,1	2892	2904
0,0	3241	3360

On le voit : les valeurs comparées s'accordent bien entre elles, sauf dans le cas d'extinctions plus faibles, où les courbes d'absorption ont un parcours presque horizontal ou bien trop escarpé et où les erreurs de lecture sont forcément considérables.

On a pris la moyenne des valeurs ci-dessus et on a tracé une courbe ; par interpolation on a obtenu de cette courbe des coefficients d'extinction pour différentes longueurs d'onde. Pour la longueur d'onde 245 μμ il a fallu recourir à l'extrapolation :

Coefficients d'extinction d'acide benzoïque, solution aqueuse, concentration 0mol,001 par litre.

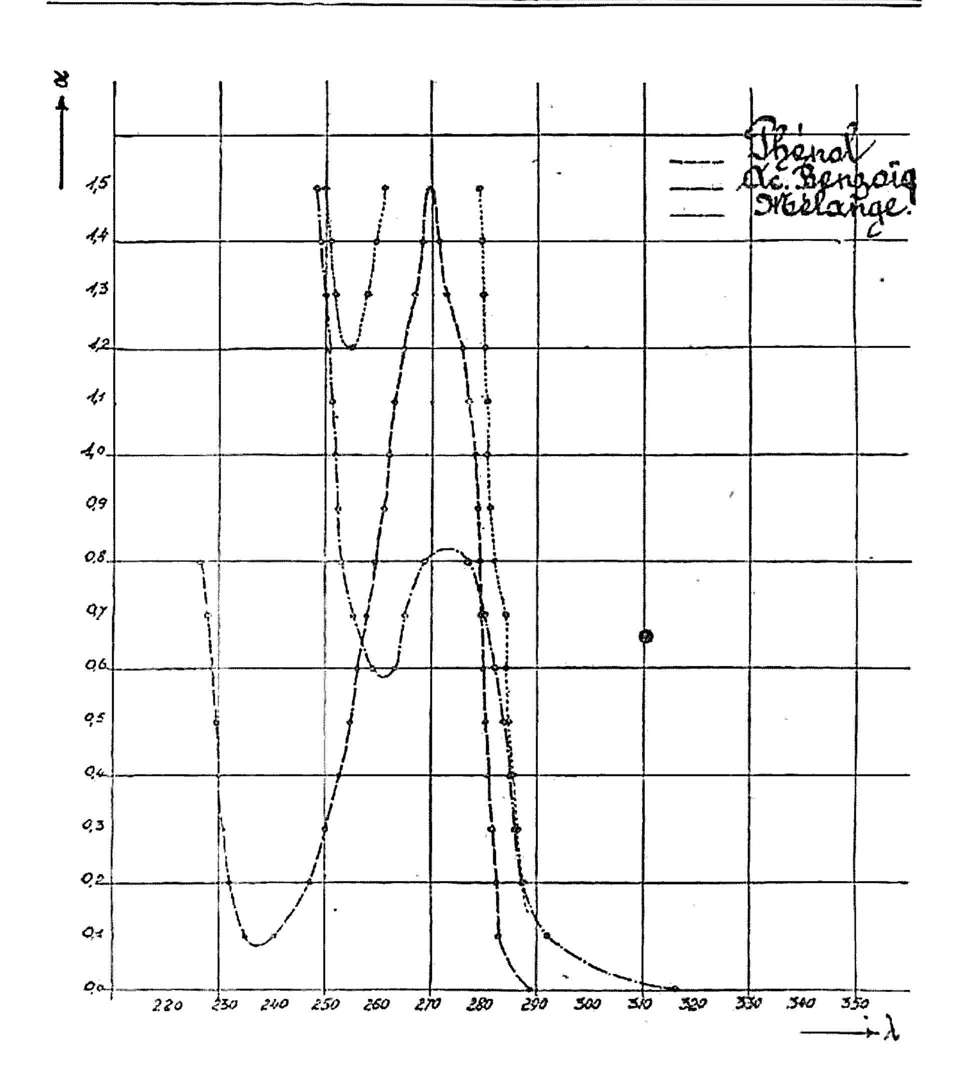
μμ	$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$
245,0	2,250
250,0	1,255
255,0	0,725
260,0	0,590
265,0	0,700
270,0	0,820
275,0	0,830
280,0	0,665
285,0	0,410
290,0	0,100
295,0	0,035
300,0	0,010
305,0	0,000

2. *Phénol.* — Données expérimentales.

α		Concentration 0mol,002 par litre, couche 0,5 cm. Plaque CXXXI	Concentration 0mol,001 par litre, couche 1 cm. Plaque CXXXII
1,5	λ	2698	2699
1,4	»	2715, 2680	2717, 2683
1,3	»	2730, 2670	2728, 2671
1,2	»	2764, 2650	2756, 2661
1,1	»	2774, 2629	2771, 2633
1,0	»	2781, 2622	2778, 2631
0,9	»	2789, 2614	2783, 2619
0,8	»	2791, 2601, 2279	2789, 2593
0,7	»	2794, 2588, 2284	2793, 2581
0,6	»	2796, 2568, 2293	2796, 2559, 2287
0,5	»	2801, 2552, 2304	2804, 2543, 2291
0,4	»	2807, 2527, 2311	2807, 2528, 2298
0,3	»	2818, 2506, 2320	2819, 2508, 2307
0,2	»	2822, 2474, 2333	2821, 2477, 2316
0,1	»	2831, 2405, 2367	2831, 2413, 2339
0,0	»	2892	2892

Valeur moyenne des deux déterminations ci-dessus :

α			α		
1,5	λ	2698	0,7	λ	2794, 2585, 2284
1,4	»	2716, 2682	0,6	»	2796, 2563, 2290
1,3	»	2729, 2670	0,5	»	2803, 2547, 2297
1,2	»	2760, 2656	0,4	»	2807, 2527, 2304
1,1	»	2773, 2630	0,3	»	2818, 2507, 2313
1,0	»	2779, 2626	0,2	»	2822, 2476, 2325
0,9	»	2786, 2616	0,1	»	2831, 2409, 2353
0,8	»	2790, 2597, 2279	0,0	»	2891



Au moyen de ces valeurs on traça une courbe et on détermina les coefficients d'extinction pour différentes longueurs d'onde :

Coefficients d'extinction de phénol, solution aqueuse, concentration 0mol,001 par litre.

μμ	$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I}{I_1}$
230	0,425
235	0,105
240	0,040
245	0,140
250	0,270
255	0,520
260	0,815
265	1,170
270	1,500
275	1,240
280	0,540
285	0,040

3. *Coefficients d'extinctions de mélanges d'acide benzoïque et de phénol en solutions aqueuses.*

On mesura des volumes égaux de solutions contenant 0mol,002

		α expérim.	α calcul	Déviation
λ	2500	1,5	1,255 + 0,270 = 1,525	+ 1.6 0/0
»	2510	1,4	1,070 + 0,315 = 1,385	— 1.1
»	2519	1,3	0,955 + 0,360 = 1,315	+ 1.1
»	2551	1,2	0,720 + 0,530 = 1,250	+ 4.2
»	2584	1,3	0,700 + 0,620 = 1,320	+ 1.5
»	2595	1,4	0;805 + 0.595 = i,100	± 0.0
»	2610	1,5	0,865 + 0,580 = 1,445	— 3.8
»	2790	1,5	0,800 + 0,720 = i,520	+ 1.3
»	2791	1,4	0,795 + 0,730 = 1,520	+ 8.6
»	2793	1,3	0,715 + 0,715 = 1,430	+10.0
»	2800	1,2	0,695 + 0,535 = 1,230	+ 2.5
»	2806	1,1	0,670 + 0,400 = 1,070	— 2.8
»	2809	1,0	0,660 + 0,370 = 1,030	+ 3.0
»	2810	0,9	0,650 + 0,330 = 0,980	+ 8.9
»	2817	0,8	0,615 + 0,305 = 0,920	+15.0
»	2827	0,7	0,565 + 0,135 = 0,700	± 0.0
»	2840	0,6	0,490 + 0,065 = 0,555	— 0.9
»	2843	0,5	0,465 + 0,060 = 0,525	+ 5.0
»	2850	0,4	0,405 + 0,040 = 0,445	+ 1.1
»	2852	0,3	0,290 + 0,035 = 0,325	+ 8.0
»	2858	0,2	0,180 + 0,005 = 0,185	— 7.5
»	2892	0,1	0,110 + 0,000 = 0,110	+10.0

par litre et on détermina leurs coefficients par la méthode habituelle. Sur les clichés photographiques on lut les longueurs d'onde correspondant aux coefficients d'extinction donnés par la relation d'ouvertures de secteurs et on lut les coefficients par ces mêmes longueurs d'onde sur les courbes d'absorption de l'acide benzoïque et du phénol. On additionna ces coefficients et on les compara avec ceux dont la valeur moyenne fut donnée par l'expérience (tableau ci-dessus).

On voit que les déviations ne sont pas fortes; elles atteignent exceptionnellement 15 0/0. La précision qu'on atteint avec l'appareil de Hilger n'est probablement pas supérieure à celle qu'on obtient après l'appareil de König et Martens pour la partie visible de spectre. Les mélanges de vert malachite et de fuchsine, de deux colorants basiques qui ne peuvent réagir chimiquement entre eux, présentent dans les recherches de M[lle] v. Havas des déviations atteignant 11 0/0 et dans le cas d'autres colorants basiques jusqu'à 22 0/0.

En ce moment nous nous occupons d'autres couples de corps ne réagissant pas chimiquement entre eux et aussi de mélanges de trois corps en solution.

(Institut de Chimie médicale, Université de Cracovie.)

N° 166. — Préparation électrolytique du diiodoacétylène et du diiodoforme; par M. DUSSOL.

(22.10.1924.)

Par fixation d'iode ou substitution, on obtient à partir de l'acétylène les trois dérivés :

$CHI=CHI$	le diiodoéthylène
$CI \equiv CI$	le diiodoacétylène
$CI^2=CI^2$	le tétraiodoéthène ou diiodoforme

de ces 3 corps le dernier seul présente un intérêt pratique comme antiseptique :

1° *Le diiodoacétylène* existe sous la forme anti (1) :

H-C-I
||
I-C-H

obtenue en faisant réagir C^2H^2 sur une solution alcoolique d'iode; fond à 73° et bout à 192°. La forme syn. (1) :

H-C-I
||
H-C-I

est liquide et se forme quand on chauffe de 24 à 36 h. à 140-150° l'iode avec C^2H^2; fond à 21° et bout à 185°.

(1) *American Chemical Journal*, t. **21**, p. 265.

2° *Le diiodoacétylène* C^2I^2 (2) ou $CI \equiv CI$ ou encore $C=CI^2$ d'après Nef, est obtenu en introduisant à 0° du carbure de calcium dans une solution d'iode dissoute dans l'eau par la présence de KI.

C^2I^2 se fait également en traitant $CI^2=CI^2$ par la potasse alcoolique; l'action de la lumière sur ce même dérivé fournit aussi le diiodoacétylène mais la réaction s'arrête bientôt car il se produit un équilibre.

D'après Biltz (1), on prépare $CI \equiv CI$ en introduisant C^2H^2 dans une solution normale de potasse ou de soude, en même temps que l'on introduit une solution d'iode dans KI avec une vitesse telle que le liquide soit toujours coloré par l'iode libre :

$$C^2H^2 + NaOI + I^2 = C^2I^2 + NaI + H^2O$$

C^2I^2 se précipite en flocons blancs que l'on purifie dans la ligroïne légère.

Ce produit se présente sous forme d'aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau, qui fondent à 82°; le diiodoacétylène a une odeur violente et attaque les muqueuses.

3° *Le diiodoforme* a été découvert par Moissan (2) en exposant le tétraiodure de carbone à la lumière solaire :

$$2CI^4 = 2I^2 + CI^2=CI^2$$

il l'a de même obtenu en décomposant CI^4 en solution chloroformique par un métal (Mg-Na-Ag).

D'après Hokz (3) $CI^2=CI^2$ s'obtient en faisant réagir soit sur l'acétylure de cuivre, soit sur la combinaison cuprique de l'ac. propiolique C^2HCO^2H une solution aqueuse d'iode dans KI.

Enfin, M. Maquenne (4) l'a obtenu par action de C^2H^2 sur l'iode en solution alcaline : il produit ainsi $CI \equiv CI$; pour avoir le tétraiodoéthylène, il prend le liquide qui contient en suspension le dérivé iodé et y ajoute peu à peu HCl pour mettre en liberté l'acide hypoïodeux de NaOI en excès ; on laisse le mélange au repos pendant plusieurs jours ; la réaction est accélérée en chauffant à 60° pendant 2 heures puis à 90° pendant 1 heure.

Le corps est purifié par lavage à l'eau alcaline.

Au lieu d'utiliser l'action des hypoiodites alcalins on peut s'adresser à l'hypoiodite de calcium ; pour cela on projette du C^2Ca dans une liqueur d'iode dissous par KI ; C^2H^2 se trouve en présence d'iode et d'une base la chaux, le premier dérivé prend naissance et l'excès d'iode donnera $CI^2=CI^2$.

Voir également Biltz, (*D. ch. G.*, t. **30**, p. 1204 ; 1892). Ordman, *D. ch. G.*, t. **38**, p. 237 ; 1906. Auger, *C. R.*, t. **146**, p. 478 ; 1908.

Conclusion : le diiodoforme se fait en deux étapes.

1° Oxydation de l'acétylène par les hypoiodites et fixation d'iode :

$$C^2H^2 + NaOI + I^2 = C^2I^2 + NaI + H^2O \quad (I)$$

(1) Biltz et Kuppers, *D. ch. G.*, t. **37**, p. 4415 (1904) ; t. **30**, p. 290 (1897).
(2) Moissan, *C. R.*, t. **115**, p. 152 (1892) ; *Bull. Soc. Chim.* [3], t. **7**, p. 746 (1893).
(3) Homolka et Hokz, *D. ch. G.*, t. **18**, p. 2283 (1885).
(4) Maquenne, *Bull. Soc. Chim.* [3], t. **7**, p. 777, 1892.

2° Nouvelle fixation d'iode :

$$C^2I^2 + I^2 = C^2I^4 \quad (2)$$

cette préparation nécessite des quantités notables d'iode libre, ainsi qu'une solution normale de potasse ou de soude.

Préparation électrochimique du diiodoforme et du diiodoacétylène.

Les hypoiodites alcalins obtenus par l'action de l'iode libéré de KI par l'action du courant, sur la soude également formée, peuvent aussi oxyder l'acétylène et fournir par une fixation d'iode le diiodo-acétylène :

$$C^2H^2 + NaOI = NaI + -C{\equiv}C- + H^2O$$

Ce n'est que lorsque l'oxydation de l'acétylène a été obtenue par l'hypoiodite que la fixation d'iode sur le radical libéré peut s'accomplir.

Il faut donc électrolyser 2NaI pour obtenir une molécule de NaOI et oxyder une molécule d'acétylène.

Pour produire ainsi $CI{\equiv}CI$ je suis conduit à électrolyser une solution aqueuse de KI, ou NaI mais tenant en dissolution de l'iode libre pour que la réaction (1) soit possible.

Les premiers essais ont donc porté sur un électrolyte contenant de l'iode et de l'iodure en dissolution.

L'électrolyse faite dans ces conditions ne fournit pas $CI{\equiv}CI$ mais exclusivement $CI^2{=}CI^2$, le diiodoforme, malgré les prévisions (voir électrolyses avec KI et I).

Pour quelles raisons j'obtiens directement $CI^2{=}CI^2$?

Cela est dû à la propriété de l'iode qui peut subsister en partie non combiné, même avec un excès d'alcali, en particulier en présence d'une grande quantité d'iodures alcalins (1).

Donc, malgré les proportions observées de KI et de I, l'iode mis en liberté par le courant ne donne pas intégralement des hypoiodites et se fixe, lui aussi, comme l'iode libre sur le radical $-C{\equiv}C-$ pour fournir d'abord $CI{\equiv}CI$ et comme nous sommes en présence d'un excès d'iode, le dérivé $CI{\equiv}CI$ fournira à son tour $CI^2{=}CI^2$.

Après l'étude des électrolyses de KI en présence d'iode, j'ai cherché à obtenir le diiodoacétylène en électrolysant une solution de KI sans addition d'iode, puisque, par la propriété de l'iode de rester non combiné à la potasse, je pouvais avoir ainsi la quautité d'iode libre nécessaire.

C'est ce qu'a confirmé l'expérience.

J'ai pu ainsi obtenir $CI{\equiv}CI$ directement à partir de l'iodure en dissolution, sans avoir recours à une addition supplémentaire d'iode produit dont le prix est élevé.

D'autre part le potentiel de décomposition de l'iodure étant plus faible que celui du bromure et du chlorure correspondants, cette méthode permet d'utiliser un iodure qui ne serait pas rigoureuse-

(1) GMELIN-KRAUT, *Chimie Minérale*, t. 1, p. 341-342.

ment pur puisque tout l'iode est libéré avant que les autres halogènes soient mis en liberté.

Enfin, la réaction n'est pas totale c.-à-d. que tout l'hypoiodite obtenu ne sert pas à oxyder l'acétylène, une partie fournit l'iodate correspondant :

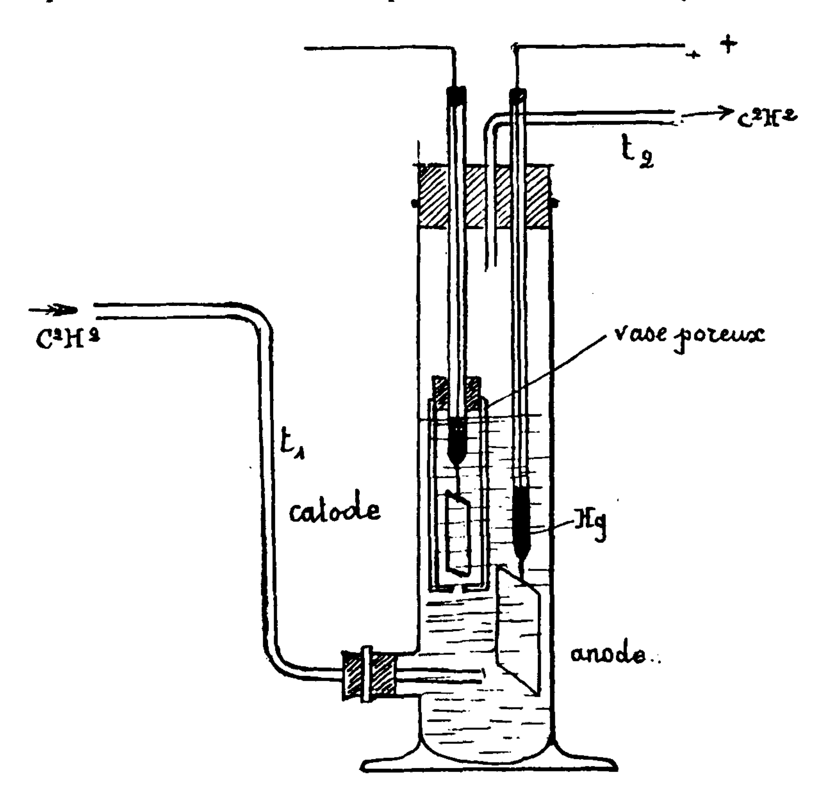
$$3NaOI = 2NaI + NaIO^3$$

si l'on considère seulement la préparation du diiodoacétylène l'hypoiodite transformé en iodate ne joue donc aucun rôle ; mais si dans le même liquide — après avoir fait l'électrolyse — on se propose à partir de $CI \equiv CI$ d'obtenir $CI^2 = CI^2$, la quantité d'iode sous forme d'iodate est facilement récupéré ; en effet une simple addition d'HCl permet la réaction suivante :

$$IO^3H + 5HI = 3H^2O + 3I^2 \qquad (3)$$

et ces $3I^2$ libérés à nouveau se fixant sur $CI \equiv CI$ donneront le diiodoforme avec d'excellents rendements en courant.

Description des appareils électrolytiques : L'appareillage utilisé diffère quelque peu des électrolyseurs habituels ; l'électrolyse se fait dans une grande éprouvette de 25 à 30 cm. de haut, au fond de laquelle une ouverture latérale permet l'arrivée de l'acétylène.



L'acétylène est fabriqué dans un générateur ordinaire et recueilli dans un gazomètre; un robinet à 3 voies permet soit de garnir le gazomètre, soit d'alimenter l'électrolyseur.

L'acétylène traverse un flacon laveur à eau, pénètre par le tube t_1 et sort par le tube t_2.

L'anode est en platine de $4 \times 3 = 12$ cm² de surface. La cathode est également en platine (5 cm²).

Suivant les essais la cathode est entourée ou non d'un vase poreux percé au fond de plusieurs trous.

Un voltmètre et un ampèremètre complètent le montage.

L'électrolyse peut se faire à différentes températures; l'éprouvette est alors placée soit dans un cristallisoir, soit dans un bain-marie.

Etude du procédé électrolytique.

La préparation électrolytique de $CI^2=CI^2$ se rapproche sensiblement de la formation de CHI^3 par oxydation et ioduration de l'alcool ou de l'acétone. Tout d'abord les conditions semblent les mêmes et je pensais que les facteurs qui augmentaient le rendement de l'iodoforme, influeraient favorablement sur la formation du diiodoforme.

Il faut en résumé faire un hypoiodite alcalin, qui agira sur l'acétylène en dissolution dans l'électrolyte et qui jouera le rôle d'oxydant.

L'électrolyse ne doit pas être faite avec un vase poreux puisque je veux obtenir des hypoiodites, mais comme l'hydrogène naissant réduirait le dérivé iodé déjà formé j'entoure la cathode d'un vase poreux percé de trous ou d'une enveloppe de parchemin afin que $CI \equiv CI$ ou $CI^2=CI^2$ ne soit pas en contact avec la cathode.

D'après les équations (1) et (2) on voit qu'il faut électrolyser 2KI pour oxyder une molécule de C^2H^2 et qu'il faut en outre fixer 2I libres.

Les premières électrolyses sont faites en électrolysant une solution d'iodure alcalin contenant de l'iode libre sous forme d'ion complexe I^{-3}.

I. — *Electrolyses avec iode et iodure de potassium.*

L'équation (1) permet d'écrire que 254 gr. d'iode libérés par le courant sont nécessaires pour fournir 1 mol. de KOI et oxyder 26 gr. de C^2H^2 soit une molécule; il faut encore $127 \times 2 = 254$ gr. de iode libre qui se fixeront sur le radical $-C \equiv C-$; j'ai réduit les quantités et opéré sur :

8 gr. de I et 8 gr. d'iode de KI, soit 10gr,5 de KI

en résumé :

Electrolyte..... { 10gr,5 à 11 gr. de KI
8 gr. d'iode libre
300 cc. d'eau saturée de C^2H^2

Essai a : L'intensité est de 0A,8 — pas de vase poreux. L'expé-

rience a duré 6 h. soit $4^{Ah},80$ consommés; après 1 h. 30 de marche apparaît un précipité jaune qui devient de plus en plus abondant.

Le poids du produit ainsi obtenu est de $5^{gr},200$.

Nature du produit : le produit recueilli est filtré puis lavé à l'eau légèrement alcaline; dans l'essai *a* j'obtiens un dérivé iodé jaune rappelant donc $CI^2=CI^2$, et non blanc, c'est-à-dire $CI\equiv CI$, comme je le supposais d'après les réactions chimiques.

Le produit obtenu fondait à 190-191°, or, le diiodoforme fond à 192° et le diiodoacétylène à 82°; j'ai donc obtenu exclusivement le corps $CI^2=CI^2$; cette auomalie est la conséquence des observations signalées ci-dessus.

Rendement de l'électrolyse : $26^{Ah},8 \times 2 = 53^{Ah},6$ donne 1 molécule de KOI et fournissent une molécule de C^2I^2 soit 278 gr. de diiodoacétylène et par la suite 532 gr. de diiodoforme; par suite la quantité théorique que pourraient fournir les $4^{Ah},8$ utilisés (en admettant que l'hypoiodite ne donne pas d'iodates) sera :

$$\frac{478 \times 4^{Ah},8}{53^{Ah},6} = 25 \text{ gr. de } CI=CI$$

ou :

$$\frac{532 \times 4,8}{53,6} = 47^{gr},7 \text{ de } CI^2=CI^2$$

or, j'ai recueilli $5^{gr},20$ de diiodoforme; on voit déjà que l'oxydation de C^2H^2 n'est pas totale; une notable partie de KOI donne l'iodate correspondant. Le rendement en courant est donc pour l'essai a :

$$\frac{5,2 \times 100}{47,7} = 11\ 0/0$$

Essai a_1 : Rôle du vase poreux qui entoure la cathode.

J'avais remarqué au cours de l'essai *a* que le produit de l'électrolyse était jaune clair mais qu'au contraire le produit qui séjournait autour de la cathode était blanc. Le diiodoforme redonnait donc du diiodoacétylène.

J'ai entouré la cathode d'un vase poreux percé en son fond de plusieurs trous.

Electrolyte : KI : 11 gr. ; I : 8 gr.; H^2O : 300 cc saturés de C^2H^2 (soit $0^{gr},400$ de C^2H^2; $I = 0^A,5$; Temp. = 18°.

L'essai a duré 7 h., soit donc $3^{Ah},5$ utilisés; produit recueilli : diiodoforme $6^{gr},250$.

La quantité théorique formée serait de :

$$\frac{532 \times 4^{Ah},3}{53^{Ah},60} = 35 \text{ gr. de } CI^2=CI^2$$

Le R[t] courant sera donc de :

$$\frac{6,250 \times 100}{35} = 18\ 0/0$$

Il est donc indispensable d'éviter le contact du diiodoforme et de la cathode.

Remarque. — J'aurais pu supposer que le rendement en courant était faible par suite de l'insuffisance de C^2H^2: or, pour 1 molécule de $CI^2=CI^2$ (532 gr.) il faut 26 gr. de C^2H^2 pour les 35 gr. de $CI^2=C^2$ prévus par l'utilisation de $3^{Ah},5$ il faudrait :

$$\frac{26 \times 35}{532} = 1^{gr},70 \text{ de } C^2H^2$$

D'après la solubilité de C^2H^2 dans l'eau, l'électrolyte contenait, à 18°, avant l'électrolyse, $0^{gr},400$ de C^2H^2 et enfin pendant l'électrolyse un courant régulier de C^2H^2 traverse le liquide.

Conclusion : J'ai obtenu simplement du diiodoforme par suite de la petite quantité d'hypoiodites utilisés à oxyder C^2H^2 et la proportion très grande d'iode libre non combiné à la potasse libérée par l'électrolyse.

Devant ce faible rendement j'ai électrolysé l'iodure de potassium sans iode afin de n'obtenir que $CI \equiv CI$ et de passer ensuite à $CI^2=CI^2$ par une fixation supplémentaire d'iode obtenu d'après la réaction (3).

Cette nouvelle méthode aurait donc l'avantage :

1° De ne pas utiliser de l'iode ordinaire pour faire $CI \equiv CI$;

2° Et d'obtenir ensuite $CI^2=CI^2$ par une réaction chimique qui est la conséquence des réactions électrochimiques.

II. — *Electrolyses de KI en présence de C^2H^2.*

Dans les essais qui suivent je me suis proposé d'électrolyser des solutions de KI, sans iode, en présence de C^2H^2, et d'étudier ensuite les conditions les plus favorables à la formation de $CI \equiv CI$.

Cette partie comporte de nombreux essais qui ont porté :

1° Essais *b* : influence d'un excès de C^2H^2
2° Essais *c* : — d'un excès d'alcalinité.
3° Essais *d* : — du carbonate de potasse.
4° Essais *e* : — d'un courant de CO^2.
5° Essais *f* : — de la présence d'iodates.
6° Essais *g* : — de l'intensité.
7° Essais *h* : électrolyses prolongées par addition successive de KI.
8° Essais *i* : influence de l'addition de chromate de potasse.
9° Essais *k* : — de la température.

1° *essais b : Electrolyse de l'iodure de potassium.*

Electrolyse b_1. Electrolyte : KI, 10 gr. soit $7^{gr},60$ d'iode ; 300 cc. d'eau saturée de C^2H^2; $I = 0^A,5$; T. 20°.

L'essai a duré 4h. 10, soit $2^{Ah},1$ de courant utilisé ; après une heure de marche environ, il se dépose de légers flocons blancs qui sont du diiodoacétylène ; peu à peu la quantité de $CI \equiv CI$ devient abondante. Après 4 h. 10 de marche le produit obtenu pèse $2^{gr},900$, il

est blanc, possède une odeur violente, pénible à supporter; fond vers 80°.

Cette électrolyse diffère donc de l'électrolyse a_1; *maintenant je n'obtiens plus que le diiodoacétylène.*

Je puis par filtration séparer le produit de l'électrolyse, mais ce qui m'intéresse c'est le dérivé $CI^2=CI^2$.

Or, pendant l'électrolyse une partie de l'hypoiodite alcalin a donné de l'iodate, et, au lieu de filtrer $CI\equiv CI$ et de le mettre dans un liquide au contact d'iode libre, il suffit que je laisse $CI\equiv CI$ dans l'électrolyte même, dans lequel je mettrai l'iode en liberté par l'addition d'HCl suivant la réaction :

$$IO^3H + 5IH = 3H^2O + 3I^2 \qquad (4)$$

on libère ainsi $3I^2$ par molécule de IO^3H qui a été formée par l'action du courant électrique, on a par suite :

$$3CI\equiv CI + 3I^2 = 3CI^2=CI^2 \qquad (5)$$

En résumé, pour connaître le rendement en courant je dois considérer 3 facteurs :

1° La proportion d'hypoiodite qui a joué le rôle d'oxydant;

2° La proportion d'iode fixé sur le radical $C\equiv C$ au cours de l'électrolyse pour donner $CI\equiv CI$;

3° La quantité d'iode qui sera mise en liberté par la réaction (4) — réaction qui se produit après l'électrolyse — et qui permet de passer de $CI\equiv CI$ à $CI^2=CI^2$.

Donc :

1° Pour oxyder 1 mol. C^2H^2, il faut → 1 mol. de KOI .... soit →	$26^{Ah}.8 \times 2 = 53^{Ah}.6$
2° Pour fixer 2I sur le radical $C\equiv C$, il faut électrolyser 2KI .... soit	$26^{Ah}.8 \times 2 = 53^{Ah}.6$
3° Pour fixer 2I sur $CI\equiv CI$	$26^{Ah}.8 \times 2 = 53^{Ah}.6$
Soit au total...............	$168^{Ah}.8$

$160^{Ah}.8$ pour fournir 1 mol. de diiodoforme soit 532 gr.

Théoriquement $2^{Ah},2$ donnent :

$$\frac{532 \text{ gr.} \times 2^{Ah}.2}{160^{Ah}.8} = 7^{gr},3 \text{ de } CI^2=CI^2$$

le poids de $CI\equiv CI$ obtenu est de $2^{gr},900$, mais qui a donné par la suite $5^{gr},300$ de $CI^2=CI^2$.

Le rendement total en courant sera donc de :

$$\frac{5^{gr},3}{7,3} \times 100 = 72 \ 0/0$$

Electrolyses b_2 : Ces électrolyses ont été faites pour savoir si en augmentant la quantité de C^2H^2 la proportion de $CI^2=CI^2$ obtenue

sera plus grande. Il n'en a rien été ; le rendement tombe et la proportion de IO^3K formée est plus grande.

Pour que les rendements soient excellents il faut que C^2H^2 arrive par intermittences et lentement afin que les liquides ne soient pas agités; l'iode peut rester sur l'anode sans se combiner à la potasse.

2° *Influence de l'alcalinité, essais c.*

Essai c_1. $I = 0^A5$. Electrolyte : $KI = 10$ gr., 350 cm³. d'eau saturée de C^2H^2; 2 gr. de KOH.

Dans tous les essais, ce n'est qu'après 1 heure de marche que se formaient les premiers flocons de $CI \equiv CI$; je pensais que la concentration en alcali avait une influence.

Cette addition de potasse ne joue aucun rôle; au contraire pour l'essai c_1 le rendement ne dépasse pas 30 0/0.

Essai c_2 : proportion de KOH : 10 gr. Les résultats sont identiques.

3° *Influence de CO^3Na^2.*

Dans la préparation électrolytique de CHI^3 la présence de CO^3Na^2 favorise la formation de ce corps (1). E. Muller explique cette influence par la concentration des ions OH. Il était à supposer, pour les mêmes raisons, que la présence de CO^3Na^2 favoriserait la formation de $CI \equiv CI$. L'expérience a prouvé le contraire.

Essai d_1 : $I = 0^A,8$; électrolyte, $KI = 15$ gr.; CO^3K^2, 15 gr.; H^2O : 300 cm³. L'essai a duré 6 h. 40. Voltage a varié de 7 à 8 v.; $It = 5^{Ah},20$; poids de $CI \equiv CI$ recueilli $= 0^{gr},500$.

Essai d_2 : $I = 0^A,5$; électrolyte, $KI = 10$ gr.; $CO^3K^2 = 10$ gr.: $H^2O = 300$ cc. Cathode entourée du vase poreux et courant de CO^2.

L'essai a duré 5 h. $It = 2^{Ah},5$; $CI \equiv CI$ recueilli $= 0^{gr},700$.

Essai d_3 : identique au précédent avec $I = 0^A,3$.

A donné pour 3^{Ah} : $0^{gr},800$ de $CI \equiv CI$.

Contrairement aux prévisions la présence de CO^3K^2 dans la solution ainsi que l'arrivée continue de CO^2 n'augmente pas le rendement. Le rendement est diminué de beaucoup et la formation de IO^3K est augmentée.

4° *Milieu alcalin et courant de CO^2.*

Essai e. Dans cette électrolyse la potasse en excès est neutralisée par un courant de CO^2; la proportion de $CI \equiv CI$ n'est pas augmentée

Essai e_2 : fait avec une intensité plus élevé (1^A) donne les mêmes résultats.

5° *Influence de la concentration en IO^3K.*

L'équation $3\,KOI \rightleftarrows 2KI + KIO^3$ permet d'établir que la stabilité de l'hypoiodite sera plus grande s'il y a plus d'iodate en dissolution. J'ai fait des électrolyses dans lesquelles je dissolvais d'avance KIO^3.

(1) E. MULLER, *La pratique électrochimique*, traduit par Barbaudy, p. 261.

Essai f. Electrolyte : KI = 10 gr.; IO^3K = 3 gr.; H^2O = 300 cm^3; I = 0^A,5. T. 20 à 22°. L'essai a duré 6 h., soit It = 3^{Ah}; le produit recueilli pesait 2^{gr},750 et le diiodoforme obtenu pesait 4^{gr},250.

Rendement : la quantité théorique aurait été de :

$$\frac{532 \text{ gr.} \times 3^{Ah}}{160.8} = 10 \text{ gr. de } CI^2{=}CI^2$$

le produit recueilli pèse 4^{gr},250 d'où un rendement de :

$$\frac{4.250 \times 100}{10} = 42.50 \ 0/0$$

Dans les mêmes conditions le rendement n'est pas augmenté.

Essai f_2 : comme le précédent avec une addition de 3 gr. de KOH on retrouve dans cet essai l'influence nuisible de l'alcalinité.

6° *Influence de l'intensité du courant.*

Les essais g_1, g_2, g_3, g_4 ont été faits à des intensités différentes 0^A,3, 0^A,5, 0^A,8, 1^A,5; les essais qui ont donné les meilleurs résultats sont ceux de 0^A,5 à 0^A,8; avec des intensités trop grandes il y a un excès d'iode, tandis que pour les petites intensités, l'iode n'est pas en quantité suffisante pour se fixer sur le radical -C≡C-.

7° *Electrolyses prolongées après additions successives de KI.*

Les électrolyses h_1, h_2, h_3 ont permis d'étudier l'influence de la durée sur le rendement.

Une électrolyse habituelle contenant 10 gr. de KI a duré 4 h. avec I = 0^A,5; j'ai séparé le produit obtenu; au filtrat j'ai ajouté 10 gr. de KI (essai h_1) : durée = 5 h.; It = 2^A,5, poids du produit obtenu : 0^{gr},850 de CI≡CI; le filtrat a servi à l'électrolyse h^2 après addition de 10 gr. de KI; durée de l'électrolyse h_2 = 5 h.; It = 2^{Ah},5; poids de CI≡CI = 0^{gr},500; enfin l'électrolyse h_3 a donné 0^{gr},450 de CI≡CI.

Il n'y a donc pas lieu de prolonger les essais, l'excès de potasse nuisant à la réaction.

8° *Addition de $K^2Cr^2O^7$ à l'électrolyte.*

L'addition de 1 à 2 0/0 de chromate dans l'électrolyse des chlorures, pour la fabrication des hypochlorites, évite la réduction de ces derniers par l'hydrogène naissant.

Essai i : j'ai donc fait un essai dans lequel j'ai ajouté 1 à 2 0/0 de $K^2Cr^2O^7$.

L'électrolyse a duré 6 h. 30 avec I = 0^A,5 soit 3^{Ah},3 j'ai recueilli 2^{gr},900 de CI≡CI qui ont donné 5^{gr},7 de $CI^2{=}CI^2$.

La quantité théorique aurait dû être de :

$$\frac{532 \text{ gr.} \times 3^{Ah}.3}{160.8} = 10^{gr},40$$

le rendement en courant est de :

$$\frac{5^{gr},7 \times 100}{10.40} = 55\ 0/0$$

L'addition de $Cr^2O^7K^2$ n'augmente pas le rendement; l'interposition du vase poreux est plus efficace.

9° *Influence de la température.*

Essai k. La température a une influence très grande sur la totalité des hypoiodites; l'iodate alcalin se fait très rapidement à une température peu élevée 40° (1).

L'essai k fait à 60° indique une diminution très sensible du rendement (30 0/0 à 35 0/0).

L'essai k_1 fait à 20° a donné un rendement de 75 0/0.

L'essai k_2 fait à basse température (5 à 7°) permet d'obtenir du diiodoforme avec un très bon rendement de 80 à 85 0/0.

III. — *Nature du produit obtenu.*

Le produit définitif, c'est-à-dire le diiodoforme ainsi obtenu est très pur; après une prémière cristallisation il fond à 191-192° (point de fusion réel : 192°).

D'autre part le dosage de l'iode (par Carius) sur le même diiodoforme après une seule cristallisation, indique un produit rigoureusement pur :

Prise d'essai	Poids d'AgI	Poids d'iode	0/0 d'iode
gr 0,5326	gr 0,9944	gr 0,5102	95,6
0,4191	0,7430	0,4016	95,7

Moyenne : 95,65; la proportion théorique est de 95,5 0/0

Conclusion : La préparation électrolytique du diiodoforme $CI^2{=}CI^2$ peut se faire avec de très bons rendements en courant, en partant directement d'une solution de KI sans addition d'iode; l'électrolyse doit se faire à basse température avec une faible intensité : l'addition de CO^3Na^2 et de $Cr^2O^7K^2$ sont inutiles.

On obtient directement un produit très pur qu'il suffit de faire cristalliser dans un solvant approprié.

La méthode électrolytique, a un rendement en courant élevé (85 0/0) et permet de ne pas utiliser : 1° l'iode ordinaire, toujours cher; 2° une solution normale de potasse.

(1) *Z. für Electroch*, t. **9**, p. 5, 1903.
FŒRSTER et GYR, *Z. für Electroch*, t. **9**, p. 215.

Elle permet, par contre, de n'utiliser que des iodures alcalins mêmes impurs (eaux-mères) et de libérer de cet iodure tout l'iode nécessaire à la formation du diiodoforme.

(Travail fait au Laboratoire d'Electrochimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 167. — Action du pentachlorure de phosphore sur une aldéhyde et quelques cétones, par M. M. BOURGUEL.

(22.10.1924.)

On sait que s'il est relativement facile de passer des carbures acétyléniques aux cétones par hydratation de la triple liaison, le passage en sens inverse des cétones aux acétyléniques, la déshydratation des cétones :

$$R\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R' = R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' + H^2O$$

n'a jamais pu être constatée jusqu'ici, directement du moins. Indirectement on y arrive cependant en traitant les cétones par le pentachlorure de phosphore, puis les chlorures obtenus par la potasse ou l'amidure de sodium.

Or, dans les produits de l'action de ce pentachlorure sur quelques aldehydes et cétones, j'ai pu montrer qu'outre divers chlorures, il se forme des carbures acétyléniques : la molécule de cétone a perdu une molécule d'eau sous l'influence déshydratante de PCl^5. Cette production a lieu, il est vrai, en très petite quantité, quelques millièmes seulement de la cétone employée. Mais, si minime qu'elle soit. la présence de ces carbures est un élément intéressant pour les hypothèses sur le mécanisme de la réaction des aldehydes et cétones sur le pentachlorure de phosphore.

J'ai étudié un exemple de chacun des types suivants : $RCHO$ (aldéhyde œnanthylique) $R\text{-}CO\text{-}CH^3$ (la méthyl-*n*-propylcétone), $R\text{-}CO\text{-}C^2H^5$ (la propione), $R\text{-}CO\text{-}C^3H^5$ (la butyrone), $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3$ (l'acétophénone), $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^2H^5$ (la propiophénone).

Je prendrai pour écrire les formules le cas de la méthyl-*n*-propylcétone, ce que je dirai s'appliquera aussi aux autres cétones acycliques.

Quand on traite à froid une molécule de cette cétone, $C^3H^7\text{-}CO\text{-}CH^3$, par une molécule de pentachlorure de phosphore, on constate qu'il se forme au lieu du seul dérivé chloré $C^3H^7\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$ théorique :

1° Le carbure (0^mol^,005 environ) :

$$C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$$

2° Le chlorure éthylénique (0^mol^,35 environ) :

$$C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3$$

3° Le dichlorure (0^mol^,30 environ) :

$$C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$$

4° Mélangé au dichlorure (0^{mol},06 environ) :

$$C^2H^5\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CH^3$$

5° Un abondant dégagement de gaz chlorhydrique.

Une première façon de concevoir la production de ces différents corps est la suivante :

Le pentachlorure forme d'abord le dichlorure $C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$; celui-ci, peu stable, va perdre spontanément une molécule d'hydracide, d'où le chlorure éthylénique. Ce dernier, en perdant à son tour une molécule, donne le carbure acétylénique.

La présence du dichlorure $C^2H^5\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CH^3$ est décelée par ce fait que la poudre de zinc et l'alcool au bain-marie donnent facilement le β-pentène $C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$ à partir du mélange 3 et 4 (1).

La production de carbure s'interpréterait ainsi : Sous l'influence de la chaleur il y a d'abord transposition moléculaire du dichlorure primitif en dichlorure d'éthylène; ou bien le corps instable formé après départ des deux halogènes s'isomérise en pentène stable.

Ces explications ne sont pas satisfaisantes : Je fais remarquer que les départs d'hydracide invoqués devraient avoir lieu à froid (10° au max.), dans un milieu qui peu à peu se sature en gaz chlorhydrique; d'autre part les chlorures en CCl^2, CHCl-CHCl, CH=CCl sont parfaitement stables; on peut impunément les faire bouillir de longues heures sans traces de décomposition. Cette stabilité s'accorde mal avec l'hypothèse précédente.

Une explication reposant sur l'hypothèse suivante me semble plus rationnelle : Deux formes isomères de la cétone coexisteraient en équilibre réversible. La forme cétonique et la forme énolique, la proportion de cette dernière étant aussi faible que l'on voudra, mais rétablie à chaque instant par le jeu d'un catalyseur.

C'est cette forme énolique qui réagirait sur PCl^5. On aurait :

1° Une réaction principale : PCl^5 éthérifie l'oxhydrile :

$$PCl^5 + C^2H^5\text{-}CH{=}COH\text{-}CH^3 = POCl^3 + HCl + C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3$$

2° En même temps PCl^5 déshydrate l'énol, facilement déshydratable comme tout alcool tertiaire :

$$PCl^5 + C^2H^5\text{-}CH{=}COH\text{-}CH^3 = POCl^3 + 2HCl + C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$$

Cette réaction est vraisemblable; on sait en, effet, que l'on déshy-

(1) Le sodium vers 120° conduit au même résultat, mais il peut être soupçonné d'isomérisation, tandis que la poudre de zinc est certainement un agent moins brutal. FRIEDEL et LADENBURG (*Bull. Soc. Chim.* (2), t. 8, p. 146) avaient déjà constaté cette réaction sur le chlorure d'isopropylidène qui donne le propylène; LIMPRICHT (*Lieb. Ann.*, t. 103, p. 86), sur le chlorure d'œnanthylidène aboutissant à l'α-heptylène.

drate facilement certains alcools à l'aide du mélange phosphore plus iode. On comprend, en outre, qu'il ne puisse exister que très peu de carbure acétylénique dans un milieu saturé de gaz chlorhydrique, celui-ci devant se fixer pour donner deux chlorures :

$$C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3 \quad \text{et} \quad C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH^3$$

Je pense bien justement avoir décelé $C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH^3$ que seule cette dernière réaction peut donner. Ainsi il se formerait plus de carbure acétylénique qu'il n'en subsiste à la fin.

3° Une partie du gaz chlorhydrique se fixe sur le chlorure éthylénique, ce qui peut se faire de deux façons dont la première doit être prépondérante :

$$C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3 + HCl = C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$$

car le chlore doit se porter sur le carbone le moins riche en hydrogène, mais on aura aussi :

$$C^2H^5\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CH^3$$

Il se trouve, en effet, que ce dernier chlorure forme la cinquième partie du mélange des dichlorures.

On voit ainsi expliquée, sans contradiction, l'apparition des différents corps et même leur importance relative.

A la vérité, on n'a pas isolé la forme énolique des cétones (1), mais son existence n'est pas en contradiction avec les propriétés de ces composés; au contraire, c'est une hypothèse qui a de plus en plus cours en chimie organique. Le mécanisme proposé a l'avantage de s'accorder avec celui qui est souvent indiqué pour expliquer la formation inverse de cétones par hydratation de la triple liaison acétylénique : une molécule d'eau se fixe pour donner un énol instable qui s'isomérise en la forme cétonique (Béhal) :

$$C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3 + HOH = C^2H^5\text{-}CH{=}COH\text{-}CH^3 = C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Les marches sont parallèles; au lieu de dire : un énol instable, il suffit de dire : un énol en équilibre réversible avec la cétone.

Il est à remarquer que dans toutes ces formules j'ai mis la double liaison en β; cela tient à ce que le carbure acétylénique trouvé est uniquement le pentine β $C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$. Que ce carbure dérive du monochlorure par enlèvement d'une molécule d'acide chlorhydrique, ou qu'au contraire il en fixe une pour donner le chlorure, il faut que la formule de ce dernier soit : $C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3$. D'un autre côté, le carbure éthylénique est aussi le carbure β, en grande partie du moins, comme le montre le point d'ébullition de son dibromure. Dérivant du monochlorure par fixation d'une molécule d'HCl, il impose la formule : $C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3$.

(1) Un résumé de ce travail est paru aux *Comptes Rendus*, t. **178**, p. 1557. Depuis cette époque MM. Grignard et Savard ont isolé un énol de cétone terpénique : la pulégone (*Bull. Soc. Chim.*, t. **35**, p. 1081).

Il n'y a pas contradiction avec le fait que l'amidure de sodium donne uniquement le pentine vrai, car on sait que l'amidure isomérise les carbures substitués (1).

Au contraire, il y a accord avec l'action de la potasse alcoolique qui, avec ces chlorures dérivés des cétones, donne surtout le carbure bisubstitué; la proportion en est si grande qu'elle n'est pas explicable par le simple jeu de la migration moléculaire telle que l'a décrite Favorski.

La propione donne les mêmes résultats, c'est-à-dire que l'on obtient : le carbure $C^2H^5C\equiv C\text{-}CH^3$, le même qu'avec la méthyl-*n*-propyl-cétone, les chlorures $C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH^3$, $C^2H^5\text{-}CCl^2\text{-}C^2H^5$, $C^2H^5\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}CH^3$; ce dernier donne aussi le pentène.

La butyrone nous donne de même : l'acétylénique $C^3H^7\text{-}C\equiv C\text{-}C^2H^5$, le β-heptine, les chlorures : $C^3H^7\text{-}CCl{=}CH\text{-}C^2H^5$, $C^3H^7\text{-}CCl^2\text{-}C^3H^7$, $C^3H^7\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}C^2H^5$ qui mène au γ-heptène. (Ce carbure éthylénique n'avait pas été préparé.)

L'aldéhyde œnanthylique fournit : de l'heptine vrai et les chlorures $C^5H^{11}\text{-}CH{=}CHCl$, $C^5H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CHCl^2$, $C^5H^{11}\text{-}CHCl\text{-}CHCl$ qui conduit à l'heptène.

Par contre, ni l'acétophénone, ni la propiophénone ne donnent de carbure acétylénique. Il se fait aussi très peu de dichlorures. Qu'elles se distinguent des autres cela ne surprend qu'à moitié : dans ces deux cétones le groupement fonctionnel est, en effet, lié au noyau benzénique. On sait que ce voisinage modifie quelque peu la physionomie des cétones (par exemple, absence de dérivé bisulfitique pour l'acétophénone).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dérivés de la méthyl-n-propylcétone.

La méthyl-*n*-propyl-cétone (2) employée ne pouvait contenir, comme impuretés, que de très faibles quantités de méthyl-isopropyl-cétone dont le point d'ébullition est 93°,5. Distillée avec une colonne très puissante il n'en a été conservé que la fraction 101°,3-102°,7 (temp. corr.). Cette fraction distillée à nouveau est passée encore entre ces mêmes limites. On peut donc la considérer comme pure. Ses constantes sont identiques à celles du produit préparé par catalyse (p. é. trouvé : 102°,3).

Action de PCl^5. — Dans un ballon refroidi portant un réfrigérant ascendant et une ampoule à robinet, on met 500 gr. de PCl^5 sur lequel on fait tomber goutte à goutte 200 gr. de cétone. On agite constamment pour éviter toute élévation locale de température, un thermomètre dans le ballon permet de s'assurer que cette dernière ne dépasse pas 0°. Cette précaution est prise pour diminuer les

(1) MEUNIER et DESPARMETS, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. **35**, p. 442-443. BOURGUEL, *Comptes Rendus*, 1924, t. **178**, p. 1984.

(2) Cette cétone m'a été fournie gracieusement par M. Colonge de la Société des produits chimiques de Clamecy, qui, des mélanges de la distillation du bois a réussi à extraire des produits très bien définis.

chances de décomposition des chlorures formés, si décomposition il y a; l'expérience montrera d'ailleurs qu'il importe peu que l'on opère, soit à 0°, soit vers 40°.

La masse d'abord pulvérulente devient vite pâteuse, puis liquide. Le gaz chlorhydrique ne se dégage pas tout de suite, la basse température facilitant sa dissolution. L'opération terminée, on laisse revenir à la température ordinaire, puis on jette le contenu du ballon sur de la glace pilée (toujours pour éviter que la température ne s'élève). Dans ces conditions la destruction de l'oxychlorure de phosphore est longue; au bout d'une heure la couche non aqueuse devient plus légère, on décante, on lave soigneusement à l'eau, puis à l'eau alcaline, on sèche sur le chlorure de calcium.

Dans la première expérience, de peur que le dichlorure ne se décompose ainsi que l'annonce Bruylants, la distillation fut commencée sous 130 mm. de Hg et terminée sous 30 mm. de façon que la température d'ébullition ne dépasse pas 45°. Cette précaution est inutile, le fractionnement peut fort bien s'effectuer sous la pression atmosphérique mais il était nécessaire de s'en assurer.

Résultats. — Après de nombreux fractionnements soignés on obtient à partir de 500 gr. de cétone :

1° 2 gr. environ d'un corps passant à 54-55° à odeur acétylénique, se dissolvant dans le réactif mercurique avec lequel il donne rapidement le précipité blanc caractéristique; il ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal. C'est le pentine C^2H^5-C≡C-CH^3, auquel Favorsky assigne 55-56° comme point d'ébullition. Vu la petite quantité obtenue il n'a pas été possible de le purifier pour que les chiffres de son analyse soient bons. La réaction suivante indique bien sa nature acétylénique : le dérivé mercurique, chauffé quelques instants avec de l'eau, donne un liquide dont l'odeur n'est plus acétylénique mais cétonique, qui colore le réactif des cétones en CO-CH^3, qui donne avec la semi-carbazide une huile cristallisant sous l'action d'une trace de semi-carbazone, préparée par ailleurs.

2° 220 gr. de chlorure passant de 88° à 93°. En distillant de nouveau avec une puissante colonne cette fraction, on constate que la majeure partie passe à 88-89° (environ les 3/4), puis le thermomètre monte vite à 91° et marque de 91 à 92° un nouveau palier. Cette dernière portion finalement ne se laisse plus fractionner, elle passe toujours de 91 à 92°.

a) La fraction 86-89° (45° sous 130 mm.) a pour densité et indice :

$d_{24} = 0,903$ $n_D^{24} = 1,421$

Réfraction moléculaire :	R_m calculée	22.65
—	R_m trouvée........	29.35
Dosage de chlore :	trouvé..................	34.4 0/0
—	calculé pour C^5H^9Cl.....	33.7

Il s'agit bien de l'éthylénique chloré C^5H^9Cl (1).

(1) Bruylants (*D. ch. G.*, t. 8, p. 411) indique comme point d'ébullition 95°; ce point est un peu trop élevé, cela tient sans doute à la difficulté de séparer mono et dichlorures.

b) La fraction 91-92° a pour densité et indice :

$$d_{20} = 0,904 \qquad n_D^{20} = 1,423$$

il s'agit donc bien d'un corps de même composition que le précédent; nous verrons plus loin les raisons qui nous poussent à l'identifier avec C^2H^5-CCl=CH-CH^3 (en majorité).

3° 200 gr. d'un dichlorure passant à 128-129° (corr.), à 44° sous 31 mm., 37° sous 22 mm., de densité et d'indice (1) :

$$d_{20} = 1,010 \qquad n_D^{20} = 1,434$$

Réfraction moléculaire :	R_m théorique......	35.01
—	R_m trouvée........	35.28

Dosage de chlore :	trouvé..................	49.7 0/0
—	calculé pour $C^5H^{10}Cl^2$...	50.3

De 92 à 127° on a environ 50 gr. de mélange.

Action de la poudre de zinc sur le dichlorure. — 45 gr. de dichlorure sont traités par un excès de poudre de zinc dans l'alcool absolu au réfrigérant ascendant. On chauffe deux heures au bain-marie et, après avoir remplacé le réfrigérant par une colonne, on recueille ce qui passe de 40° à 50°. Deux nouvelles heures de chauffe et on recueille à nouveau. A partir de ce moment il ne se forme plus de produit volatil. On chauffe encore 5 heures.

Finalement on a 4 gr. de pentène passant de 34°,5 à 35°, de densité et d'indice :

$$d_{17} = 0,613 \qquad n_D^{17} = 1,375$$

Réfraction moléculaire :	R_m théorique......	24.77
—	R_m trouvé.........	24.95

La littérature chimique indique que l'α-pentène bout à 38°, le β-pentène à 36°, mais surtout que l'α-dibromopentène bout à 190°, le β à 78° sous 18 mm. On a donc fixé du brome en excès et on a distillé la totalité du produit de 63° à 65° sous 9 mm., puis dans l'air à 177-179°. Cela caractérise le β-dibromopentène C^2H^5-CH=CH-CH^3.

En outre le liquide alcoolique décanté, jeté dans l'eau, lavé et séché donne, à la distillation, une portion 88-89° identique au chlorure C^2H^5-CH=CCl-CH^3, puis un peu de dichlorure en excès. Ainsi, par une chauffe prolongée, la poudre de zinc alcoolique a enlevé HCl au dichlorure C^3H^7-CCl^2-CH^3. En recommençant l'opération on a vu que cette réaction inattendue ne se déclanche qu'au bout d'un certain temps, alors que la première est à peu près terminée. Elle s'accompagne d'un abondant dégagement d'hydrogène. Se fait-il un alcoolate de zinc? Le fait est à rapprocher du pouvoir hydrogénant de la poudre de zinc alcoolique.

Action du sodium. — 12 gr. de sodium finement pulvérisé sous

(1) Il n'a pas été isolé jusqu'ici.

l'huile de vaseline à l'aide de sable sont mis en suspension dans du xylène. Le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant, l'hydrogène dégagé abandonne dans un ballon refroidi à — 15° les parties volatiles entraînées. On chauffe vers 120°. La réaction, rapide, dure une 1/2 heure, au bout de laquelle on recueille presque tout le pentène formé dans le mélange réfrigérant. Au total 7 gr. de pentène bouillant de 35 à 36°.

Dérivés de la propione.

La propione, produit de synthèse, a été agitée avec du bisulfite de soude pour vérifier l'absence de méthyl-*n*-propyl-cétone isomère et de même point d'ébullition. La portion conservée passait à 102° ± quelques dixièmes. Le traitement par PCl^5 a été conduit comme le précédent.

Résultats. — 200 gr. de propione ont finalement donné :

1° 1 gr. environ du même carbure acétylénique $C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$ passant de 53 à 56°.

2° 70 gr. de chlorure $C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH^3$ distillant à 91-92° de densité et d'indice (1) :

$$d_{20} = 0,905 \qquad n_D^{20} = 1,423$$

Réfraction moléculaire :	R_m théorique......	29.65
—	R_m trouvée........	29.40

3° 70 gr. de dichlorure passant surtout de 131 à 132° sous 750 mm. ou à 32° sous 14 mm. de densité ou d'indice (1) :

$$d_{20} = 1,053 \qquad n_D^{20} = 1,442$$

Réfraction moléculaire :	R_m théorique......	35.01
—	R_m trouvée........	35.35

Comparaison des monochlorures éthyléniques.

J'ai indiqué plus haut que dans le monochlorure de la méthylpropylcétone se trouvaient vraisemblablement deux corps : l'un passant à 88-89°, l'autre à 91-92°; le premier étant surtout $C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3$, le second surtout $C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH^3$.

Les raisons en sont les suivantes :

1° La fraction 91-92° redistillée avec une colonne puissante passe à nouveau à 91-92°, il ne s'agit donc pas d'un mélange de $C^2H^5\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH^3$ avec $C^2H^5\text{-}CH^2\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$.

2° Sa densité est identique à celle de la fraction 88-89°, ainsi qu'à celle du monochlorure de la propione. La fraction 88-89° ne peut donc pas être prise pour un mélange à point d'ébullition minimum de mono et dichlorure.

3° Si l'on traite ces 3 fractions par l'amidure de sodium, on constate que les deux produits 91-92° se conduisent de façon identique, distincte de celle du produit 88-89°.

(1) N'ont pas été isolés jusqu'ici.

Dans un ballon contenant l'amidure de sodium pulvérisé en suspension dans le xylène, muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à robinet, on fait tomber goutte à goutte le chlorure. L'ammoniaque dégagé entraîne avec lui différents liquides qu'il abandonne dans un ballon refroidi à — 15°.

Quand on traite la fraction 88-89°, NH^3 entraîne un peu de chlorure, un peu de xylène, pas de carbure $C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$ (1). Au contraire s'il s'agit de la fraction 91-92° provenant de la méthyl-propylcétone et de la fraction 91-92° provenant de la propione, l'ammoniaque abandonne, en outre, une quantité de l'ordre du gramme, d'uu carbure isolé vers 55°, qui n'est autre que $C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3$ (2).

Le chlorure dérivant de la propione ne pouvant être que $C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH$ (en majorité du moins), nous sommes ainsi conduits à admettre son existence dans les chlorures dérivés de la méthyl-propylcétone, existence qui implique la réaction :

$$C^2H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^3 + HCl = C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH^3$$

Action de la poudre de zinc sur le dichlorure. — Menée comme il a été dit plus haut pour la cétone précédente, la poudre de zinc conduit en solution alcoolique au même carbure :

$$C^2H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$$

35 gr. en ont donné 3 gr.

Comme dans le cas précédent il a été aussi constaté que la poudre de zinc en suspension alcoolique enlevait une molécule d'HCl au dichlorure $C^2H^5\text{-}CCl^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.

Dérivés de la butyrone.

La butyrone employée, produit de synthèse, purifiée comme la propione, bouillait à 142-143°. Traitée comme la précédente par PCl^5, elle s'est comportée de même façon.

Résultats. — La distillation fut commencée sous 130 mm., puis simplement continuée dans l'air sans décomposition. Le dichlorure fut distillé dans le vide. 180 gr. de butyrone ont donné :

1° 1gr,5 d'un produit d'odeur acétylénique qui distille de 106 à 109° (3) ; c'est l'heptine γ, pour lequel M. Béhal indique 105-106°.

Sa densité est un peu trop forte, et la faible quantité ne permit pas de le purifier en vue d'une analyse ; mais il précipite en blanc le chlorure mercurique. Ce précipité, chauffé avec de l'eau, donne

(1) On n'a jamais de carbure vrai libre, car ce dernier est engagé dans une combinaison solide dès qu'il se forme.

(2) J'ai montré d'autre part que l'amidure transforme les substitués en carbures vrais et que le résultat de l'opération ici décrite est le pentine vrai quel que soit le point de départ, à l'exception, toutefois, de la petite fraction entraînée.

(3) Béhal, *Ann. Chim*, (6), t. 15, p. 415.

un liquide qui a perdu toute odeur acétylénique, mais sent fortement l'odeur spéciale de la butyrone; il donne avec la semi-carbazine une huile qu'un germe de semi-carbazone de la butyrone fait cristalliser.

2° 95 gr. de chlorure C^3H^7-CCl : CH-CH^2-CH^3 qui bout à 138°,5-139°,5 (temp. corr.) de densité et d'indice (1) :

$$d_{14} = 0,883 \qquad n_D^{15} = 1,437$$

Réfraction moléculaire :	R_m théorique......	38.99
—	R_m trouvée........	39.30

3° 35 gr. de dichlorure bouillant à 60°,5 sous 10-11 mm. ou à 86° sous 27 mm. (2) :

$$d_{17} = 1,098 \qquad n_D^{17} = 1,448$$

Réfraction moléculaire :	R_m théorique......	44.34
—	R_m trouvé,........	44.60

Action de la poudre de zinc sur ce dichlorure. On chauffe au réfrigérant ascendant le dichlorure avec un excès de poudre de zinc dans l'alcool pendant 5 heures. On jette dans l'eau, lave, sèche sur le chlorure de calcium et distille. On a le γ-heptène.

Ce carbure (inconnu jusqu'ici) bout à 97-98°. Son indice et sa densité sont :

$$d_{17} = 0,690 \qquad n_D^{17} = 1,393$$

Réfraction moléculaire :	R_m théorique......	33.93
—	R_m trouvée........	33.70

Analyse.

	Calculé pour C^7H^{14}	Trouvé
C 0/0..................	85.72	85.3
H 0/0..................	14.28	14.5

Dérivés de l'œnanthol.

Les dérivés chlorés de l'œnanthol étant bien mieux connus que les précédents, je n'insisterai pas sur eux.

Le produit de l'action de 200 gr. d'aldéhyde sur PCl^5 fut d'abord distillé sous 130 mm., puis dans le vide. Enfin, distillé à nouveau dans l'air, il a donné une très faible tête vers 100° (0gr,3). Ce produit précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal, donne un dérivé argentique, qui, recristallisé dans l'alcool a pour formule : $C^7H^{11}Ag, NO^3Ag$.

Analyse.

Ag 0/0 théorique ($C^7H^{11}Ag, NO^3Ag$)..........	57.8
Ag 0/0 trouvé	58.4

Cela caractérise bien l'heptlne vrai.

(1) Tawildarow, *D. ch. G.*, t. **9**, p. 1442. Cet auteur donne 141°.
(2) N'a pas été isolé.

Il se fait environ 25 gr. de monochlorure, 80 gr. de dichlorure. En outre, on trouve à 98° sous 1/3 de mm. 60 gr. d'un corps dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Le dichlorure traité par le sodium donne l'α-heptylène (voir plus haut Limpricht).

Comparaison de cés 4 opérations.

Si on calcule la proportion de chacun des produits obtenus à partir d'une molécule d'aldéhyde ou de cétone, on obtient le tableau suivant :

	Carbure acétylénique	Mono-chlorure	Dichlorure en CCl^2	Dichlorure CHCl-CHCl
Aldéhyde R-CHO....	0,002	0,10	0,27	»
Cétone R-CO-CH^3...	0,005	0,35	0,25	0,06
Cétone R-CO-C^2H^5..	0,006	0,30	0,20	0,04
Cétone R-CO-C^3H^7..	0,007	0,45	0,12	0,02

Ce tableau montre que le dichlorure est loin d'être la partie principale (sauf pour l'aldéhyde), que la proportion de carbure acétylénique est d'autant plus grande qu'il y a plus de monochlorure; enfin que plus le groupement CO s'éloigne vers l'intérieur de la molécule, plus la proportion de monochlorure et de carbure augmente.

Cétones aromatiques.

Les deux cétones étudiées : l'acétophénone et la propiophénone ne se conduisent pas comme les cétones acycliques. Elles ne donnent que très peu de dichlorure, pas de carbure acétylénique.

Acétophénone. — Abondant dégagement de gaz chlorhydrique dans le traitement par PCl^5. Pas de phénylacétylène, le monochlorure bien connu, extrêmement peu de dichlorure. Toutefois vers l'endroit où se placerait le phénylacétylène, il passe un produit plus léger et plus volatil que le monochlorure; son étude n'a pas été faite.

Propiophénone. — A été préparée de synthèse d'abord par le procédé de M. Haller : acétophénone sodée par l'amidure de sodium + iodure de méthyle. Il reste un peu d'acétophénone dont on ne peut se débarrasser (1). Aussi ai-je eu ensuite recours au procédé de M. Blaise : chlorure de benzoyle + iodure de zincéthyle. Il y a lieu de faire les mêmes remarques que pour le corps précédent. En tête du monochlorure, vers 75-80° un corps plus léger et plus volatil, dont l'odeur rappelle le styrolène, mais ne donnant pas la réaction avec le réactif mercurique. Peu de dichlorure vers 120° sous 10 mm. Le monochlorure bout à 90-91° sous 9 à 10 mm. (2).

Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure.

(1) C'est le traitement des chlorures par l'amidure de sodium, en vue de la production de l'acétylénique correspondant, qui le montre, en donnant du phénylacétylène.

(2) Auwers, *D. ch. G.*, t. **45**, p. 2781. Cet auteur indique 90°,5 sous 9 mm.

N° 168. — Sur les aptitudes migratrices des radicaux organiques (1re Partie. Introduction); par MM. TIFFENEAU et A. ORÉKHOFF.

(26.10.1924.)

On connaît actuellement de nombreuses réactions transpositrices pour lesquelles la théorie prévoit plusieurs orientarions possibles et dans lesquelles le résultat final peut être différent, suivant que c'est l'un ou l'autre des radicaux susceptibles de migration qui change de place. L'expérience montre que, dans de telles réactions, lorsque deux radicaux sont placés dans des conditions structurales identiques, on n'obtient généralement pas un mélange formé de parties égales (ou sensiblement égales) des deux produits possibles, formés par migration simultanée des deux radicaux, mais qu'il y a le plus souvent prédominance et parfois même présence exclusive de l'un de ces produits. En d'autres termes, les radicaux possèdent une tendance différente à la migration et on peut, à bon droit, parler d'une *aptitude migratrice* (ou d'une *mobilité relative*) des divers radicaux (1).

Cette « aptitude migratrice » doit être considérée comme une propriété caractéristique des radicaux, bien que ce ne soit qu'une propriété relative, n'ayant de signification que par comparaison des différents radicaux entre eux.

La notion d'aptitude migratrice étant ainsi définie, le problème se pose aussitôt d'établir les rapports qui existent entre cette propriété et les autres propriétés caractéristiques de tel ou tel radical organique.

On peut, par exemple, se demander si l'aptitude migratrice est une propriété qui dépend du poids moléculaire des radicaux envisagés, ou bien s'il existe un rapport entre la capacité affinitaire et l'aptitude migratrice de ces mêmes radicaux.

Nous n'avons pas envisagé, dans cette étude, la comparaison des aptitudes migratrices de certains atomes, notamment de l'atome d'hydrogène, avec celles des radicaux organiques. Nos connaissances sur ce sujet sont en effet limitées presque exclusivement aux cas où l'atome d'hydrogène est opposé à un radical cyclique et, dans ce cas, c'est toujours la migration du radical cyclique qui a lieu, comme on le voit dans les transpositions hydrobenzoïniques et semihydrobenzoïniques :

$$\begin{matrix}Ar \\ H\end{matrix}\!\!>C—C\!\!<\quad \longrightarrow \quad CHO—C\!\!\overset{Ar}{\leqslant}$$

Par contre, lorsque l'atome d'hydrogène est opposé à un radical acyclique c'est toujours H qui émigre; toutefois, dans ce cas, l'opposition n'est qu'apparente car la déshydratation s'effectue, non

(1) Nous avons adopté le terme « aptitude migratrice » qui se rapproche le plus du terme « Wanderungsfähigkeit » employé par les auteurs de langue allemande.

comme ci-dessus, mais vraisemblablement suivant le mode vinylique. Dès lors l'atome d'hydrogène qui émigre n'est pas celui qui est opposé à un radical mais celui de l'oxhydryle tertiaire :

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>COH\text{-}C(OH)\!<\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \xrightarrow{-H^2O} R\text{-}C(OH{=}C\!<\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \rightarrow R\text{-}CO\text{-}CH\!<\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$$

Il est donc impossible de tirer une conclusion concernant les aptitudes migratrices comparatives de l'hydrogène et des radicaux acycliques. Toutefois il convient de remarquer qu'en série hydrocyclique on a pu constater les faibles aptitudes migratrices de l'atome d'hydrogène car la chaîne hydrocyclique se rompt et vient émigrer sur le carbone voisin :

$$CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2\text{—}CH^2 \\ CH^2\text{—}CH\,OH \end{matrix}\!\!>CHO\,H \xrightarrow{-H^2O} CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2\text{—}CH^2 \\ CH^2\text{—}CH \end{matrix}\!\!>C(H)\text{—}O$$

$$\rightarrow CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2\text{—}CH^2 \\ CH^2\text{—}CH \end{matrix}\text{—}CHO$$

Aussi peut-on conclure avec une grande probabilité que l'atome d'hydrogène possède une aptitude migratrice inférieure à celles des divers radicaux mais jusqu'ici la démonstration n'en a été possible que poúr des radicaux cycliques ou hyrdocycliques.

Nous avons donc borné notre étude à la comparaison des divers radicaux entre eux au point de vue de leurs aptitudes migratrices.

Malgré l'importance théorique que présentent ces problèmes, ils n'ont fait jusqu'ici l'objet d'aucun travail systématique et coordonné. Sans doute, on connaît déjà un certain nombre de faits que l'on trouve épars dans la littérature chimique ; mais, outre que quelques-uns remontent à des dates assez éloignées et méritent d'être contrôlés, leur ensemble n'est pas suffisant pour formuler des règles ou pour établir des prévisions. D'autre part, comme nous l'avons déjà signalé (1), les réactions transpositrices ne se prêtent pas également toutes à la comparaison des aptitudes migratrices des différents radicaux. Nous avons entrepris une série de travaux sur cette question et, dans la présente note, nous allons examiner rapidement : 1° les réactions qui se prêtent à la comparaison des aptitudes migratrices, et 2° l'état actuel de nos connaissances sur cette question, ainsi que les résultats nouveaux acquis récemment dans notre laboratoire.

Dans une série de mémoires qui suivront cette introduction, nous exposerons les détails expérimentaux et nous démontrerons la constitution des corps obtenus dans les transpositions étudiées.

(1) M. Tiffeneau et Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. **33**, p. 759.

I. — *Réactions qui se prêtent à la comparaison des aptitudes migratrices.*

Pour qu'une comparaison des aptitudes migratrices de deux radicaux donnés soit possible, il faut que la réaction étudiée satisfasse à deux conditions :

1) Les deux radicaux à comparer doivent être placés dans des conditions structurales identiques;

2) La constitution du produit final doit être différente, suivant que c'est l'un ou l'autre des deux radicaux qui émigre.

Ces deux conditions se trouvent réalisées dans les réactions suivantes :

1° Transposition pinacolique des pinacones symétriques :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\!-\!C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!\underset{\diagdown O \diagup}{C-C}\!<\!\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} \begin{matrix}\nearrow R\!-\!CO\!-\!C\!\begin{matrix}R'\\R\\R'\end{matrix}\\ \searrow R'\!-\!CO\!-\!C\!\begin{matrix}R\\R\\R'\end{matrix}\end{matrix}$$

2° Transposition rétropinacolique des alcools primaires et secondaires trisubstitués :

$$\begin{matrix}R\\R'\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH^2\!-\!OH \begin{matrix}\nearrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH\!-\!R'\\ \searrow \begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH\!-\!R\end{matrix}$$

et

$$\begin{matrix}R\\R'\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CHOH\!-\!R'' \begin{matrix}\nearrow \begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!C\!<\!\!\begin{matrix}R\\R''\end{matrix}\\ \searrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!C\!<\!\!\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}\end{matrix}$$

3° Transposion semi-pinacolique :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\!-\!\underset{OH}{CH}\!-\!R'' \begin{matrix}\nearrow R\!-\!CO\!-\!CH\!<\!\!\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}\\ \searrow R'\!-\!CO\!-\!CH\!<\!\!\begin{matrix}R\\R''\end{matrix}\end{matrix}$$

et

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\!-\!CH^2\!-\!I \begin{matrix}\nearrow R\!-\!CO\!-\!CH^2\!-\!R'\\ \searrow R'\!-\!CO\!-\!CH^2\!-\!R\end{matrix}$$

4° Transposition de Beckmann :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=N\text{-}OH \quad \begin{matrix} \nearrow \; R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R \\ \searrow \; R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R' \end{matrix}$$

5° Transformation des triarylméthylhydroxylamines, des triarylméthylazides et des triarylméthylchloramines en benzophénone-arylimines (transposition de Stieglitz) :

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R' \end{matrix}\!\!>C\text{-}NHOH \qquad \begin{matrix} R \\ R' \\ R' \end{matrix}\!\!>C\text{-}NHCl \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R \\ R' \\ R' \end{matrix}\!\!>C\text{-}N(H^2) \quad \begin{matrix} \nearrow \; \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=NR' \\ \searrow \; \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\!\!>C=N\text{-}R \end{matrix}$$

6° Désaminatiou semi-pinacolique :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}\underset{NH^2}{\underset{|}{CH}}\text{-}R'' \quad \begin{matrix} \nearrow \; R'\text{-}CO\text{-}CH<\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix} \\ \searrow \; R\text{-}CO\text{-}CH<\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix} \end{matrix}$$

Par contre, dans les transpositions hydrobenzoïnique et benzilique, cette comparaison n'est plus possible, vu qu'elles ne satisfont pas à la seconde condition.

En effet, bien que dans les produits qui subissent ces réactions les deux radicaux à comparer soient placés dans des conditions structurales identiques, le résultat final est le même quel que soit le radical migrateur :

$$R\text{-}CO\text{-}CO\text{-}R' \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

$$R\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}R' \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CHO$$

De même, la déshydratation pinacolique des pinacones dissymétriques :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>COH\text{-}COH<\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

ne se prête pas à la comparaison des aptitudes migratrices des radicaux R et R', étant donné que c'est la première condition qui n'est pas remplie dans ce cas. Bien que la constitution du produit final soit différente suivant que c'est R ou R' qui change de place, les conditions structurales dans lesquelles sont placés les deux

radicaux ne sont pas identiques. En effet (1), nous savons que dans ce cas, c'est un autre facteur qui règle la marche de la réaction, à savoir la stabilité relative des deux oxhydryles qui elle-même est déterminée par la capacité affinitaire relative des deux radicaux R et R'.

Enfin, nous connaissons des cas, tels que celui de certaines pinacones du type :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}COH\!<\!\!\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}$$

dans lesquelles la réaction reste tout à fait indéfinie et permet deux interprétations différentes. De tels corps ne se prêtent donc ni à la comparaison des capacités affinitaires, ni à celle des aptitudes migratrices. Tel est par exemple le cas des pinacones :

$$\begin{matrix}CH^3\\R\end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}COH\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \quad (R = \text{radical acyclique})$$

étudiées récemment par Locquin (2). L'étude de ces corps, si intéressante qu'elle soit à divers points de vue, ne permet aucune conclusion sur les capacités affinitaires, ni sur les aptitudes migratrices, et jusqu'à présent elle ne nous apporte aucun renseignement sur les questions dont nous nous occupons.

Mais, si les six genres de transpositions que nous avons signalés plus haut se prêtent *théoriquement* aussi bien les unes que les autres à la comparaison des aptitudes migratrices, il n'en n'est pas de même de leur valeur pratique. En effet, pour étudier pratiquement une réaction, il faut que les produits de départ soient accessibles à nos méthodes synthétiques, que la réaction soit « nette », c'est-à-dire que le produit formé ne soit pas noyé dans une masse de résines indéfinissables, et, enfin, que la constitution du ou des produits finaux puisse être faite d'une manière indiscutable. Dans le cas où il y a plusieurs produits formés, le problème devient encore plus difficile, car il est indispensable de pouvoir séparer ces divers produits, ou tout au moins pouvoir déterminer leur proportion relative dans le mélange. Les diverses réactions dont nous avons parlé plus haut n'ont pas toutes la même valeur pratique; nous allons les examiner successivement.

1. *Transposition pinacolique.* — La transposition pinacolique des pinacones symétriques est, en série aromatique, la réaction de choix; elle se produit d'une manière presque quantitative et l'identification des produits formés ne présente généralement pas de grosses difficultés. On peut même doser les différents produits formés.

Le seul inconvénient provient de la difficulté qu'on éprouve pour réaliser la synthèse de certaines pinacones de ce type. En série

(1) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **396**, p. 200; 1919, t. **419**, p. 121.
(2) Locquin et Leers, *C. R. Ac. Sc.*, 1924, t. **179**, p. 55.

grasse, la réaction se complique parfois par le fait de la double déshydratation, avec formation de carbure non saturé :

$$\begin{matrix}R \\ R'\text{-}CH^2\end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}COH\!<\!\!\begin{matrix}R \\ CH^2\text{-}R'\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R \\ R'\text{-}CH\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}C\!<\!\!\begin{matrix}R \\ CH\text{-}R'\end{matrix}$$

2. *Transposition rétropinacolique.* — L'étude de la transposition rétropinacolique présente souvent des difficultés plus grandes : les carbures non-saturés auxquels elle donne naissance sont souvent liquides et difficiles à séparer les uns des autres et à identifier. On est alors obligé de recourir à des méthodes d'identifications indirectes, telles que l'oxydation du produit de transposition. Or, de telles méthodes sont toujours moins concluantes que les méthodes directes.

3. *Transposition semipinacolique.* — La transposition semipinacolique peut être réalisée de deux manières différentes :

a) Déshydratation par SO^4H^2 concentré de certains glycols trisubstitués :

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CHOH\text{-}R'$$

b) Enlèvement de HI (à l'aide de HgO ou de NO^3Ag) aux iodhydrines dérivées des éthylènes disubstitués dissymétriques :

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH^2 \longrightarrow \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CH^2I$$

La première modification n'est pas d'une application générale, car ce n'est que dans des cas spéciaux que la réaction prend cette allure. Souvent on observe la formation d'aldéhydes trisubstituées d'après le mécanisme de la transposition semi-hydrobenzoïnique (1). L'un de nous est néanmoins arrivé à tirer parti de cette réaction pour la comparaison des aptitudes migratrices des radicaux acycliques, en étudiant la déshydratation, par SO^4H^2 concentré, des glycols trisubstitués du type :

$$C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix} \qquad (R \text{ et } R' = \text{radicaux acycliques})$$

qui se fait d'après le mode semipinacolique.

Quant à la seconde modification (iodhydrines) elle est assez générale, mais présente quelquefois cet inconvénient qu'au lieu de l'élimination de HI, il y a départ de IOH et régénération du dérivé éthylénique primitif.

Dans la plupart des cas, la réaction est très nette et l'identification des produits formés est aisée.

(1) V. par exemple notre travail sur les triphénylglycols méthoxylés, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 445.

4. *Transposition de Beckmann.* — La transposition de Beckmann nous semble, par contre, être une réaction peu propre pour l'étude des aptitudes migratrices. En effet, le phénomène est compliqué et troublé par la stéréoisomérie des oximes et par le comportement différent de ces isomères dans la transposition. D'ailleurs, les auteurs qui s'occupent de cette réaction ne sont encore nullement d'accord sur son mécanisme (1). Nous ne l'étudierons donc pas dans la suite.

5. *Transposition de Stieglitz.* — La transposition de Stieglitz semble être une réaction très nette et générale, mais elle n'a été que peu étudiée jusqu'à présent.

6. — *Désamination semipinacolique.* — La désamination semipinacolique de Mc Kenzie (2) est de date toute récente. Elle appartient, en réalité, au même type que les deux variétés de la transposition semipinacolique dont nous avons parlé plus haut; mais elle présente l'avantage d'être tout à fait générale; en effet, le groupe NH^2 étant placé sur un carbone secondaire, son élimination entraîne fatalement la transposition :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{——}CH(NH^2)\text{-}R'' \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(-O-)\text{—}CH\text{-}R'' \rightleftarrows \begin{cases} R'\text{-}CO\text{-}CH<\begin{matrix} R \\ R'' \end{matrix} \\ R\text{-}CO\text{-}CH<\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} \end{cases}$$

En tout cas, comme elle est de date récente et qu'elle n'a été que peu étudiée, il faut attendre qu'elle ait fait ses preuves pour se prononcer sur la valeur qu'elle présente au point de vue qui nous intéresse.

Nous voyons donc qu'en dernière analyse c'est surtout à la transposition *pinacolique* ainsi qu'aux diverses modifications de la transposition *semipinacolique* qu'il faut s'adresser pour avoir des renseignements précis sur les aptitudes migratrices des radicaux.

II. — *Examen des faits connus concernant les aptitudes migratrices.*

Après avoir examiné les différentes réactions qui se prêtent à l'étude des aptitudes migratrices, nous allons maintenant rapidement passer en revue, les faits qu'on peut trouver dans la littérature sur cette question. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le nombre de ces faits n'est pas important; nous les examinerons successivement en série cyclique et acyclique.

(1) Voir à ce sujet les travaux récents de Beckmann, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **105**, p. 327; *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1 et 341. — Meisenheimer, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 3206; *idem*, 1924, t. **57**, p. 282, 289. — Lachmann, *Am. chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 1477. — Lehmann, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1923, t. **36**, p. 360.

(2) Mc Kenzie, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 844.

§ 1. — *Série cyclique :*

Comparaison des radicaux cycliques entre eux.

Les seuls travaux qui présentent un caractère assez général et qui se distinguent par l'exactitude des méthodes employées sont ceux effectués par MM. Montagne (1) et Koopal (2), sur la marche de la déshydratation des benzopinacones symétriques halogénées. En étudiant les benzopinacones chlorées, bromées, iodées et fluorées, ces auteurs ont constaté que l'introduction d'un halogène dans le noyau benzénique n'influe que peu sur son aptitude migratrice et qu'on obtient dans la déshydratation de ces pinacones un mélange des deux produits théoriquement possibles. Les auteurs ont pu déterminer assez exactement la quantité relative de ces produits, ce qui permet une comparaison des aptitudes migratrices de ces quatre radicaux. En faisant l'aptitude migratrice de $C^6H^5 = 1$, on peut calculer d'après les résultats de Montagne et Koopal que ces aptitudes migratrices possèdent approximativement les valeurs suivantes :

p-C^6H^4-F	1,86
p-C^6H^4-Cl	0,66
p-C^6H^4-Br	0,75
p-C^6H^4-I	1,00

Nous voyons donc que le fluor augmente légèrement l'aptitude migratrice du noyau benzénique, que le chlore et le brome la diminuent un peu et que l'iode n'a pas d'influence.

Il est intéressant de comparer ces chiffres avec ceux qu'ont obtenus Stieglitz (3) et ses collaborateurs dans l'étude de la transposition des triarylméthylhydroxylamines et des triarylméthylazides chlorées et bromées :

La transposition de :

$$\begin{matrix} Cl\text{-}C^6H^4\diagdown \\ C^6H^5\text{—}C\text{-}N(N^2) \\ C^6H^5\diagup \end{matrix}$$

a donné les chiffres suivants :

Migration de	C^6H^5	68 0/0
—	C^6H^4Cl	32 »

D'autre part, la transposition de :

$$\begin{matrix} Cl\text{-}C^6H^4\diagdown \\ C^6H^5\text{—}C\text{-}NH\text{-}OH \\ C^6H^5\diagup \end{matrix}$$

(1) MONTAGNE, *R. tr. ch. P.-B.*, 1905, t. **24**, p. 105; 1907, t. **26**, p. 253; 1910, t. **29**, p. 136 et 150.

(2) KOOPAL, *R. tr. ch. P.-B.*, 1915, t. **34**, p. 115.

(3) STIEGLITZ et STAGNER, *Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 2046. — STAGNER, *idem.*, 1916, t. **38**, p. 2069. — VOSBURGH, *idem.*, 1916, t. **38**, p. 2081. — MORGAN, *idem.*, 1916, t. **38**, p. 2095. — SENIOR, *idem.*, 1916, t. **38**, p. 2718.

a donné :

Migration de C^6H^5... .... 71 0/0
— C^6H^4Cl............ 29

c'est-à-dire des chiffres sensiblement correspondants.

Enfin, la transposition de :

p-Br-C^6H^4 \
C^6H^5—C-NH-OH
C^6H^5

a donné :

Migration de C^6H^5 : environ...... 66 0/0
— C^6H^4Br : environ.... 33

D'où :

$$C^6H^5 : C^6H^4Br = 1 : 0,5$$

Nous voyons par conséquent, que les chiffres obtenus à l'aide de divers genres de réactions sont assez concordants. S'ils ne sont pas strictement identiques dans les différents cas, ils sont tout au moins du même ordre de grandeur. D'ailleurs, il serait exagéré d'exiger une concordance plus parfaite, étant donné que Stieglitz et ses collaborateurs ont été obligés d'avoir recours à une méthode de dosage indirecte. La séparation des benzophénone-arylimides étant assez difficile, ils ont dédoublé le produit de la réaction en benzophénone et aniline halogénée et dosé l'halogène dans cette dernière. Un simple calcul fournit alors la quantité relative des deux produits de transposition formés. Comme toutes les méthodes indirectes, cette méthode donne lieu à un certain nombre d'erreurs qui suffisent à expliquer les écarts observés dans le résultat final,

Ces conclusions se rapportent au noyau benzénique halogéné en position *para*. Si on s'adresse aux mêmes produits, mais substitués en position *ortho* et *méta*, on arrive à la constatation intéressante, faite par Koopal (1), que l'influence de ces mêmes atomes est exactement l'inverse que pour les dérivés para. On n'obtient qu'un seul produit formé par migration exclusive du groupe C^6H^5. L'introduction de Cl ou de Br affaiblit donc légèrement l'aptitude migratrice de phényle en position para et la fait tomber à zéro en position ortho et méta. Il serait évidemment très intéressant d'étudier si cette particularité se retrouve aussi dans d'autres séries.

En dehors des groupes phényle halogénés, nous ne savons presque rien sur le comportement des autres groupements aromatiques. Pour le groupe p-tolyle CH^3-C^6H^4, nous possédons une indication déjà ancienne de Thörner et Zincke (2) d'après laquelle ce groupe, opposé à un C^6H^5, émigrerait de préférence à ce dernier. Or, l'étude de la réaction, ainsi que l'identification du produit formé, laissent beaucoup à désirer et le travail mérite d'être revu.

La comparaison de ces deux radicaux a été, d'autre part, faite

(1) KOOPAL, *R. tr. ch. P.-B.*, 1915, t. **34**, p. 115.
(2) THÖRNER et ZINCKE, *D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 70. — THÖRNER, *Lieb. Ann.*, t. **189**, p. 110.

par l'un de nous en série semi-pinacolique par action de NO^3Ag sur l'iodhydrine (1) :

$$\begin{matrix} p\text{-}CH^3\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> COH\text{-}CH^2I$$

Dans ce cas, il y aurait également migration exclusive du groupe tolyle.

Les quelques autres faits qu'on trouve dans la littérature, par exemple la prétendue prédominance de la migration de groupes xylyle et α-naphtyle (Elbs) (2), sont de date ancienne et ont besoin d'être revus. En résumant le petit nombre de faits connus, nous pouvons obtenir la série des aptitudes migratrices suivantes :

$$\begin{matrix} p\text{-}CH^3\text{-}C^6H^4 \\ p\text{-}CH^3O\text{-}C^6H^4 \end{matrix} > C^6H^5 > p\text{-}C^6H^4Br > p\text{-}C^6H^4\text{-}Cl > \begin{matrix} o\text{- et } m\text{- } C^6H^4Cl \\ o\text{- et } m\text{- } C^6H^4Br \end{matrix}$$

Nous voyons, par conséquent, que nos connaissances sur les aptitudes migratrices des radicaux aromatiques se réduisent à peu de choses et présentent encore de nombreuses lacunes. Non seulement la liste des radicaux étudiés mériterait d'être allongée, mais il faudrait aussi comparer entre eux tous les radicaux qui en font partie. Jusqu'à présent, on s'est contenté d'opposer un phényle substitué à un phényle simple, sans comparer entre eux les phényles à substitutions diverses.

Au cours de nos travaux sur ce sujet, nous avons pu compléter cette étude, en démontrant, qu'aussi bien en série pinacolique qu'eu série semi-pinacolique, le groupe anisyle possède une aptitude migratrice de beaucoup plus grande que celle du groupe phényle :

$$p\text{-}CH^3O.C^6H^4\text{-} > C^6H^5$$

de sorte que, lorsqu'on oppose ces deux radicaux on observe une migration exclusive du groupe anisyle.

§ 2. — *Série acyclique.*

(*a*). — *Comparaison des radicaux acycliques entre eux.*

Si nos connaissances sur les aptitudes migratrices des radicaux cycliques sont restreintes, elles sont presque nulles en série acyclique. Le seul exemple de comparaison de deux radicaux acycliques qui ait été étudié d'une façon un peu suivie est celui de la pinacone suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big> COH\text{-}COH \Big< \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

dans laquelle on trouve les radicaux éthyle et méthyle opposés l'un

(1) Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1907, t. 10, p. 359.
(2) Elbs, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1887, t. 35, p. 477 et 505.

à l'autre. On a longtemps cru (1) que le produit de déshydratation possédait la constitution suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big> C\text{-}CO\text{-}C^2H^5$$

c'est-à-dire qu'il était formé par migration exclusive du groupe méthyle. Or, tout récemment, M. Nybergh (2) a pu démontrer que cette conclusion était erronée et que le produit possédait en réalité la constitution :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C\text{-}CO\text{-}CH^3$$

c'est-à-dire qu'il était formé par migration du groupe ethyle.

Cette prédominance de la migration du groupe éthyle sur le groupe méthyle a pu être confirmée par l'un de nous, en collaboration avec Mlle Lévy (3), par l'étude de la déshydratation semi-pinacolique du phényldiméthylglycol.

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}COH \Big< \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \Big> CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$

qui donne par migration exclusive du groupe éthyle, la phényléthylacétone.

La transposition semi-pinacolique de l'iodhydrine correspondante :

$$C^6H^5\text{-}CHI\text{-}C(OH) \Big< \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}$$

conduit à la même cétone.

En dehors de ces exemples, nous n'avons aucune donnée sur les aptitudes migratrices relatives des autres radicaux acycliques. Ces radicaux n'ont jamais été comparés entre eux à ce point de vue. On admettait même jusqu'à ces dernières années, en se basant surtout sur les travaux de Lieben et de ses collaborateurs (4), que parmi les radicaux acycliques seul le méthyle était susceptible d'émigrer et que les pinacones qui contiennent des radicaux supérieurs incapables de migration, ne subissent pas de transposition, mais se déshydratent avec formation de carbures ou d'oxydes d'éthylène.

Or, Meerwein (5) a pu démontrer il y a quelques années, que cette

(1) Lawrinovitch, *Lieb. Ann.*, 1877, t. **185**, p. 124. — Herschmann, *Mon. f. Ch.*, 1893, t. **14**, p. 233. — Braun et Kittel, *idem.*, 1906, t. 27, p. 803.

(2) Nybergh, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 1960.

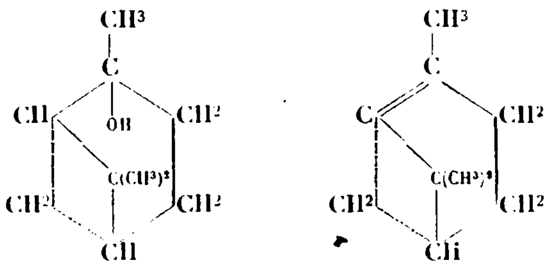
(3) Tiffeneau et Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 23, p. 764.

(4) Kohn, *Mon. f. Ch.*, 1905, t. 26, p. 112. — Samec, *Mon. f. Ch.*, 1907, t. **28**, p. 748. — Zumpfe, *idem.*, 1904, t. **25**, p. 124. — Goldberger et Tandler, *idem.*, 1905, t. 26, p. 1473. — Lieben, *idem.*, 1905, t. **26**, p. 111.

(5) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 149.

entre les formules du pinène et du terpinéol, mais ceux-ci s'en déduisent aisément.

En effet, un nopinène et un pinène α lévogyres engendrent les



XII. Méthylnopinol XIII. Terme intermédiaire

mêmes alcools et carbures, comme mes dernières recherches le confirment *(loc. cit.)*. L'orientation de la longue chaîne par rapport aux deux autres est donc la même dans les pinènes α et les nopinènes (1) de même signe. De sorte que le pinène correspondant au méthylnopinol (XII) aurait la configuration (I) et donnerait le terpinéol (VII), ayant sa double laison changée de côté.

Ces discussions comportent une dernière considération : s'il est parfois avantageux d'utiliser des racémiques pour certaines opérations, il y a, par contre, des subtilités qui exigent l'emploi de substances actives.

Je suis heureux de remercier ici M. Mascré qui a répété les expériences relatives à la transformation du pinène de l'essence d'Alep en les deux méthoéthylhoptanonolides antipodes (2).

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 171. — Condensation du furfurol avec les aldéhydes aliphatiques; par M. D. IVANOFF.

(1.10.1924.)

Les aldéhydes sous l'action des carbonates alcalins, neutres ou acides, de quelques sels organiques (acétate de sodium) ou des alcalis caustiques se condensent et donnent naissance à différents produits. La plupart des produits de condensation sont formés de deux molécules d'aldéhydes et leur nature dépend de la structure des aldéhydes qui réagissent.

Dans l'étude de la condensation des aldéhydes on les classe en trois groupes (3). Dans le premier groupe rentrent les aldéhydes

(1) On ne connait que le nopinène gauche.

(2) Préparation de l'acide pinonique et de l'olide, selon Baeyer (*loc. cit.*); du terpinéol actif, selon G. Ertchikowsky (*Bull. Soc. Chim.* (3), 1896, t. **16**, p. 1584; *Soc. phys. chim. R.*, **t. 28**, p. 132); transformation du terpinéol en olide, selon O. Wallach (*Ann. der. Chem.*, 1893, t. **275**, p. 150), sauf qu'on n'a pas distillé ni fait cristalliser le trioxymenthane; Wallach s'était servi de terpinéol inactif.

(3) Ad. LIEBEN, *Monatsheft.*, 1901, t. **22**, p. 289.

III. — *Discussion des résultats.*

Malgré l'insuffisance manifeste des données expérimentales, nous allons néanmoins essayer de dégager quelques conclusions qui ne présentent évidemment qu'un caractère provisoire et qui ne peuvent servir qu'à nous donner quelques directives, pour l'orientation de nos travaux.

Nous voyons tout d'abord qu'au point de vue de leur aptitude migratrice les radicaux se divisent nettement en deux classes : radicaux cycliques et radicaux acycliques ou mixtes. Si on oppose l'un à l'autre un radical de la série cyclique et un radical de la série acyclique, *c'est toujours le premier qui émigre exclusivement.* Le benzyle, qui a un caractère mixte, vient se placer entre ces deux séries :

$$Ar > -CH^2-C^6H^5 > C^nH^{2n-1}$$

Si nous cherchons à établir les rapports qui existent entre l'aptitude migratrice des radicaux et d'autres propriétés, on peut tout d'abord se demander s'il existe un rapport entre le poids moléculaire d'un radical et son aptitude migratrice. *A priori* et sans aucune idée préconçue, on serait peut-être tenté de penser qu'un radical « lourd » devrait émigrer moins facilement qu'un radical « léger ». Or, les faits que nous avons exposés plus haut montrent nettement que le poids moléculaire n'intervient pas d'une manière automatique : les radicaux plus lourds émigrent souvent plus facilement que les radicaux à poids moléculaire faible (C^6H^5 émigre mieux que CH^3, H, etc.) Mais, dans d'autres cas, une augmentation considérable du poids moléculaire n'augmente pas l'aptitude migratrice en proportion (par exemple C^6H^4I, qui est presque trois fois plus lourd que C^6H^5, a la même aptitude migratrice). Ce n'est donc pas le poids moléculaire qui détermine la valeur relative de l'aptitude migratrice et nous pensons que c'est plutôt dans la constitution des radicaux qu'il faut chercher avant tout la clef de ce phénomène et, laisser provisoirement de côté les autres questions qui s'y rattachent.

Si nous essayons de comparer l'aptitude migratrice à une autre propriété, à ce que nous appelons la *capacité affinitaire*, propriété qui a fait ces derniers temps l'objet d'assez nombreux travaux (1), nous sommes également tentés de penser, *a priori*, qu'un radical à capacité affinitaire faible, c'est-à-dire qui est faiblement lié au carbone voisin, devrait s'en détacher plus facilement et émigrer avec plus de facilité qu'un radical à capacité affinitaire élevée. Ici encore nous voyons que les faits observés ne confirment pas cette manière de voir. Les radicaux cycliques, qui se distinguent préci-

(1) Voir Braun, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2165; *Lieb. Ann.*, 1924, t. **436**, p. 299. — Auwers, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 1051; *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1923, t. **106**, p. 226. — Schonberg, *Lieb. Ann.*, 1924, t. **436**, p. 205. — Ziegler, *Lieb. Ann.*, 1924, t. **437**, p. 227. — Orékhoff, *Revue générale des Sciences*, 1923, t. **34**, p. 264-292. — Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 195. — Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1919, t. **419**, p. 121.

sément par une capacité affinitaire plus grande, émigrent mieux que les radicaux de la série acyclique à faible capacité affinitaire et mieux que l'atome d'hydrogène.

Cependant, si nous comparons les radicaux cycliques *entre eux*, il semble qu'il existe tout de même un rapport entre la capacité affinitaire et l'aptitude migratrice et cela en sens inverse de ce que nous venons de constater en série acyclique. En effet, les radicaux $CH^3.C^6H^4$ et $CH^3O.C^6H^4$ ont une capacité affinitaire plus grande que C^6H^5 et ils ont également, comme nous venons de le voir, une aptitude migratrice plus grande. Il semblerait donc légitime de conclure que l'aptitude migratrice est proportionnelle à la capacité affinitaire.

Cette conclusion est assez troublante et difficile à interpréter. Toutefois, nous ferons expressément remarquer que nous ne l'énonçons qu'à titre tout à fait provisoire.

Malheureusement, à l'heure actuelle, il est impossible de pousser cette comparaison plus loin. En effet, pour les radicaux dont la capacité affinitaire a été étudiée, nous manquons de données sur leur aptitude migratrice, et, inversement, pour les quelques radicaux dont l'aptitude migratrice relative est connue (comme par exemple $Cl-C^6H^4$, BrC^6H^4, etc.), nous n'avons pas de renseignements sur la valeur relative de leur capacité affinitaire. Nos connaissances sur ce sujet ont, par conséquent, besoin d'être complétées dans les deux sens.

Si nous comparons maintenant entre eux les radicaux de la série acyclique et mixte, il semble que le rapport existant entre la capacité affinitaire et l'aptitude migratrice soit l'inverse de ce qu'on observe en série aromatique.

En effet, nous pouvons ranger les radicaux en deux séries :

Capacité affinitaire ... $CH^3 > C^3H^7 > C^2H^5 > C^4H^9 > -CH^2C^6H^5$

Aptitude migratrice... $C^6H^5-CH^2 > C^2H^5$ et $C^4H^9 > CH^3 > C^3H^7$

L'aptitude migratrice des radicaux acycliques semble donc être inversement proportionnelle à leur capacité affinitaire ; en d'autres termes, un radical émigrerait d'autant plus facilement que sa capacité affinitaire serait plus faible. Ceci paraît d'ailleurs moins paradoxal que la loi inverse qu'on constate en série acyclique.

Toutefois, le comportement du C^3H^7 semble assez bizarre. En effet, les capacités affinitaires de CH^3 et de C^3H^7 sont (d'après Meerwein) assez voisines ($CH^3 : C^3H^7 = 10 : 8$). On devrait donc s'attendre à ce que les aptitudes migratrices de ces radicaux soient très voisines et on devrait obtenir un mélange de produits formés par migration simultanée des deux radicaux.

Or, en réalité, le produit de transposition obtenu en opposant CH^3 à C^3H^7 est formé par migration *exclusive* de CH^3.

L'exposé ci-dessus montre nettement l'insuffisance de nos connaissances concernant les aptitudes migratrices des divers radicaux. Nous nous sommes proposé d'en poursuivre l'étude méthodique, en comblant les lacunes qui existent aussi bien du côté des aptitudes

Dérivé bisulfitique. — L'aldéhyde agité avec bisulfite de sodium forme un corps solide.

Hydrogénation. — Un centième de molécule dissous dans 50 gr. d'éther anhydre en présence de 5 gr. de noir de platine fixe en 45 minutes la quantité théorique d'hydrogène (1100 cc.). L'odeur de l'alcool obtenu n'est pas agréable.

II. — *1-[α-Furfurylidène]-propanal* (1).

```
‾‾‾‾‾‾
||   ||—CH=C-CHO
 \   /    |
   O      CH3
```

Le propanai a été préparé en déshydrogénant le propanol-i par la méthode catalytique de Sabatier et Senderens (2).

L'aldéhyde furanique est préparé avec un rendement de 72 0/0.

C'est une huile jaune très réfringente qui bout à 100° sous 11 mm. ou 227-228° (corr.) sous pression ordinaire (Schmidt indique comme point d'ébullition 121° sous 111 mm., pourtant nous avons trouvé que sous la même pression (110 mm.) ce corps distille à 155°). Son odeur est semblable à celle du corps précédent :

$d_4^{13.5} = 1,1022$ $n_D^{13.5} = 1,613$

Réfraction spécifique (3) : trouvé... 0,315
— calculé.. 0,276

Analyse. — 0gr,1601 de substance ont donné 0gr,0885 d'eau et 0gr,4129 de gaz carbonique, d'où en centièmes : Trouvé : H, 6.18; C, 70.36. — Calculé pour $C^8H^8O^2$: H, 5.92; C, 70.57.

(1) Le nom et la formule donnés à ce corps par Schmidt (*Beilstein*, 3e édition, t. 3, p. 727) sont furfurcrotonaldéhyde :

```
‾‾‾‾‾‾
||   ||CH=CH-CH2-COH
 \   /
   O
```

toutefois nous connaissons des données qui nous permettent de lui assigner la formule ci-dessus. Cette question sera le sujet d'une autre publication.

(2) *C. R.*, t. 138, p. 738.

(3) La réfraction spécifique est calculée d'après la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$. La différence entre le nombre trouvé et calculé aussi bien pour ce corps que pour ceux qui suivent est notable. Cette différence en trop est due aux doubles liaisons conjugées qui existent dans la molécule. Un exemple de ce genre est donné sur *Chemiker Kalender*, 1922, II, p. 329.

	Trouvé	Calculé
Pour le diallyle $CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH=CH^2$ réfract. mol........	28,99	28,97
Pour l'isodiallyle $CH^3-CH=CH-CH=CH-CH^3$	30,61	

Nous donnons cette constante à titre de renseignements.

trouve dans les queues de distillation une certaine quantité d'isoeugénol, mais dont la proportion ne dépasse pas 1 ou 2 0/0 de la substance mise en œuvre.

Il faut donc pour expliquer les résultats de l'oxydation, ou admettre que l'eugénol s'isomérise pendant la période d'ozonisation, ou bien admettre que l'ozonide subit une transposition lors de sa décomposition. Il me semble que c'est cette dernière interprétation qui doit être retenue.

Les travaux de Bougault, Tiffeneau, d'Orékoff, etc., n'ont-ils pas prouvé que des transformations, bien plus profondes que le simple déplacement qui nous occupe, pouvaient s'effectuer dans certaines molécules où deux carbones voisins sont également reliés à deux atomes d'oxygène? M. Grignard lui-même dans ses premières recherches sur l'ozonide de la méthylhepténone n'a-t-il pas trouvé à l'analyse des nombres correspondants à 20 ou 22 0/0 de la forme α, tandis qu'il n'a rencontré que 7 0/0 de la même forme dans les alcools tertiaires dérivés de la même méthylhepténone à l'aide de sa méthode générale des dérivés organo-magnésiens.

Comment expliquer ce fait à moins d'admettre que les ozonides ne se décomposent pas toujours dans le sens prévu.

Cependant dans leur dernière note du 26 juin 1924, M. Grignard et ses collaborateurs, contrôlant la méthode par ozonisation, à l'aide de la méthode Tiemann et Semmler, ont obtenu des chiffres qui, par leur concordance, établissent nettement la prépondérance de la forme β dans le citral et la méthylhepténone qu'ils ont examinés.

De mon côté, lorsque j'ai appliqué la même méthode Tiemann Semmler à la dégradation de la méthylhepténone, je n'ai obtenu que des traces d'iodoforme dans la recherche de l'acétone parmi les produits de l'oxydation.

Ces divergences proviennent certainement de ce que nous n'avons pas eu en mains un citral provenant de la même source. On sait que ce dernier s'extrait, soit de l'essence de Lémongrass des Indes, soit de la verveine des Comores, soit encore de l'essence de Backousia Citriodora et ces essences doivent contenir parfois la forme α, parfois la forme β, suivant leur provenance. Ce fait n'a rien d'étonnant puisque des centaines d'exemples ont prouvé qu'une même espèce, cultivée sous des latitudes différentes, produit des essences dont la composition est très variable. Le fait le plus connu est fourni par le géranium Rosat qui fournit surtont du géraniol sous le climat de l'Algérie et du rhodinol sous le climat de l'Ile Bourbon.

Comme l'odeur du citral α est très voisine de celle du citral β, on ne s'aperçoit pas, à première vue, de la présence de l'un ou l'autre de ces dérivés dans les essences de verveine. Par contre, la distinction est très nette entre le géraniol α et le géraniol β ou nérol. Aussi ce dernier alcool terpénique, qui est maintenant préparé de divers côtés, suivant les renseignements que j'ai fournis dans mes diverses publications et brevets, a-t-il pris une place importante à côté du rhodinol et du citronellol dans le commerce de la parfumerie.

Je signalerai, pour terminer, le travail des chimistes de la maison Heine et C° qui ont réussi à passer directement du géraniol au citronellol.

Un brevet récent accordé en Allemagne à la firme de Lepizig revendique la préparation industrielle du citronellol par l'hydrogénation du géraniol au moyen du sodium en présence du xylène à l'ébullition.

Comme la constitution du citronellol ne fait aucun doute que cet alcool appartient à la série méthylénique, le géraniol qui lui a donné naissance doit également posséder la forme α ce qui vient confirmer mes assertions antérieures.

N° 170. — Relations de structure entre les pinènes et les terpinéols ou les limonènes qui en dérivent; par M. Marcel DELEPINE.

(7.11.1924.)

Il est classique de considérer la transformation d'un pinène (I) eu terpinéol (II) ou en ses éthers comme le résultat direct de l'ouverture du noyau tétraméthylénique par fixation d'eau ou d'acide. Cette manière de voir a été consolidée principalement par Baeyer (1) : en transformant le pinène en acide pinonique (IV), puis isomérisant celui-ci par hydratation (V) et déshydratation, il obtint la même cétone-olide (VI), c'est-à-dire la méthoéthylheptanonolide

I. Pinène α → II. Terpinéol → III. Trihydroxymenthane

IV. Acide pinonique → V. Acide alcool → VI. Cétone-olide

(1) A. Baeyer, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 326, 2775.

fus. à 62-63°, que Wallach (1) avait eue en passant du pinène au terpinéol (II), puis, par oxydation, au trihydroxymenthane (III) et, enfin, à la cétone. Cet ensemble de réactions est représenté par les schémas suivants, dans lesquels on a conservé arbitrairement les inflexions des chaînes après rupture des noyaux.

Comme Baeyer l'a formulé expressément, dans un cas on rompt d'abord le noyau hexagonal, puis ensuite le tétraméthylénique, tandis que dans l'autre cas, on procède inversement. Ces idées ont été reproduites dans les ouvrages classiques de Meyer et Jacobson, de Béhal et Valeur (3ᵉ édition) et probablement dans d'autres.

Elles ne sont cependant pas tout à fait exactes; la cétone-olide n'est identique dans les deux systèmes qu'autant que l'on part de pinène, de terpinéol ou d'acide pinonique racémiques. Il suffit de rapprocher des expériences déjà connues, mais exécutées par des auteurs différents, pour en avoir la preuve.

En effet, Godlevsky (2) a transformé un pinène gauche en terpinéol gauche, puis en une céto-lactone dextrogyre, fus. à 45-46°, avec $[\alpha]_D = +55°,3$. D'un autre côté, Barbier et M. Grignard, ayant préparé les acides pinoniques actifs qui ont le signe optique du pinène générateur et leur ayant appliqué la transformation en olides, obtinrent avec les pinènes droit et gauche, des olides respectivement droite et gauche (3). De sorte qu'un même pinène engendre à volonté, suivant le chemin suivi, les deux antipodes optiques; ce que j'ai revérifié en partant d'une essence de pin d'Alep, ayant $[\alpha]_D = +48°,8$; en passant par l'acide pinonique, elle a fourni la méthoéthylheptanonolide dextrogyre; en passant par le terpinéol dextrogyre, elle a fourni l'olide antipode lévogyre. Au lieu du pouvoir rotatoire de 55° de Godlevski, ou de 58° indiqué par Barbier et Grignard pour la méthoéthylheptanonolide, j'ai atteint 59°, chiffre obtenu aussi par Lapworth et Wechsler (4).

Ces faits conduisent à modifier les relations d'un pinène donné et de son terpinéol dans le sens suivant : si un pinène (I) est écrit de telle façon que sa double liaison soit à droite avec le chaînon $(CH^3)^2C$ en avant, le terpinéol qui en dérive par hydratation possède, au contraire, sa double liaison à gauche, si on laisse le chaînon $(CH^3)^2C.OH$ au-dessus du plan de l'hexagone (VII).

Dès lors, les constatations précédentes découlent naturellement des formules; le passage à l'olide doit s'écrire de la façon suivante (p. 1657), quand on part du terpinéol (VII).

L'olide obtenue (VIII) est l'antipode de celle (VI) engendrée par l'acide pinonique, conformément à l'expérience.

L'opinion courante, que le noyau tétraméthylénique se rompt

(1) O. Wallach. *Ann. der Chem.*, 1893, t. **275**, p. 153.

(2) L. Godlevsky. *J. Soc. phys. chim. R.*, 1898, t. **30**, (2), p. 216; 1899, t. **31** (2), p. 203. — *Bull. Soc. Chim.* (3), 1899, t. **22**, p. 605, 747.

(3) Ph. Barbier et V. Grignard. *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 597. — *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1910, t. **7**, p. 548. Voir aussi *Bull. semest.* de Schimmel et Cⁱᵉ, avril 1908, p. 71 et Gildemeister et Köhler *in Festchrift : Otto Wallach*, 1909, p. 414.

(4) A. Lapworth et Wechsler. *Journ. chem. Soc.*, 1907, t. **91**, p. 1919.

d'emblée dans la synthèse des terpinéols par les pinènes, doit être modifiée. Dans un mémoire précédent (1) j'ai supposé que le pinène conduisait au terpinéol par l'intermédiaire d'un terme de fixation immédiate de HO.H ou XH sur la double liaison (IX) avec trans-

VII. Terpinéol VIII. Cétone-olide

port ultérieur de X ou OH sur le CH^3.C.CH^3, ce qui créait la double liaison du terpinéol du côté du CH tétraméthylénique (X), conformément aux vues précédentes. C'est, en quelque sorte, une confirmation de l'hypothèse de ce terme intermédiaire. Par voie de conséquence, le limonène issu d'un pinène de formule (I) aurait la formule (XI).

IX. Comb. intermed. X. Éther de terpinéol XI. Limonène

Le passage de (IX) à (X) peut, d'ailleurs, se concevoir autrement : perte de XH ou HO.H entre CH^3C.X. et CH, avec création d'une double liaison (XIII) et hydratation ultérieure de la liaison tétraméthylénique C-C(CH^3)^2, ce qui conduit évidemment à (VII). C'est de cette façon que Wallach (1) a figuré la transformation de l'hydrate de pinène (lévog.) en terpinéol (lévog.); comme l'hydrate de pinène résultait, non de la fixation de l'eau sur le pinène, mais de la transformation de la nopinone (par $MgCH^3I$) en méthylnopinol ou hydrate de pinène, Wallach n'a pas établi de rapprochements

(1) M. Delépine. *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1924, t. 35, p. 000. — *C. R.*, 1924, t. 179, p. 175.

(1) O. Wallach. *Ann. der Chem.*, 1908, t. 360, p. 82.

Dosage d'azote. — 0gr,2853 de substance ont donné 20cc,1 d'azote à 19° et sous 748mm,4 d'où en centièmes : Trouvé : N, 7.91. — Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N$: N, 7.82.

Phénylhydrazone. — Forme des petites aiguilles jaunes d'or qui se décomposent très facilement. Elle fond à 81-82°.

2-4-Dinitrophénylhydrazone.

Le réactif, la 2-4-dinitrophénylhydrazine, est préparé d'après Th. Curtius et Dedichen (1).

Cette hydrazone est stable et fond à 117°.

Dérivé bisulfitique. — Ne se fait pas.

V. — *1-[α-Furfurylidène]-heptanal.*

$$\text{(furanne)}\!-\!CH\!=\!\underset{\displaystyle |\atop (CH^2)^4\!-\!CH^3}{C}\!-\!CHO$$

L'heptanal a été préparé à partir de l'huile de ricin (2).

L'aldéhyde furanique a été obtenu avec un rendement de 10 0/0.

La couleur, l'odeur et la consistance de ce corps sont semblables à celles de ses homologues. Il bout à 135-136°,5 sous 11 mm. et à 275-276° (corr.) sous pression ordinaire :

$$d_4^{14} = 0,9761 \qquad n_D^{14} = 1,534$$

Réfraction spécifique : trouvé...... 0,319
— calculé..... 0,291

Analyse. — 0gr,1166 de substance ont donné 0gr,0937 d'eau et 0gr,3218 de gaz carbonique d'où en centièmes : Trouvé : H, 8.99 ; C, 75.29. — Calculé pour $C^{12}H^{16}O^2$: H, 8.39 ; C, 74.96.

Semicarbazone. — Cristallise en petits cristaux blancs et fond à 134°.

Solubilité. — 100 cc. d'alcool ordinaire à 22° dissolvent 4gr,014.

Dosage d'azote. — 0gr,1971 de substance ont donné 30cc,6 d'azote à 23° et sous 742 mm. d'où en centièmes : Trouvé : N, 16.95. — Calculé pour $C^{13}H^{19}O^2N^3$: N, 16.86.

Oxime. — Huile qui n'a pas cristallisé même au bout de cinq mois.

Phénylhydrazone. — Cristallise en petits cristaux jaunes et fond à 80-81°,5. Elle est peu stable et noircit à l'air.

Dérivé bisulfitique. — Ne se fait pas.

(Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Nancy.)

(1) *J. für pr. Ch.*, t. 50, p. 258.
(2) Bussy, *Lieb. Ann.*, t. 60, p. 246.

qui, au voisinage de la fonction -CHO, contiennent le radical $-CH^2$ ou $-CH^3$, ex. $CH^3.CH^2.CHO$ et $CH^3.CHO$. Les aldéhydes du deuxième groupe ont un radical $>CH$ à côté de la fonction aldéhydique; un type de ce groupe est l'aldéhyde isobutylique $(CH^3)^2.CH.CHO$. Dans le troisième groupe on met les aldéhydes dont la fonction -CHO, n'est liée ni à $>CH$, ni à $-CH^2$ ou $-CH^3$, comme dans l'aldéhyde benzoïque, $C^6H^5.CHO$.

Les aldéhydes du premier groupe se combinent entre eux, de façon que l'oxygène de la fonction aldéhydique s'élimine à l'état de H^2O avec les 2H du radical $-CH^2$ ou $-CH^3$ qui est lié directement à la fonction -CHO de l'autre aldéhyde et forment un aldéhyde non saturé (1). Ex. $CH^3CH{=}C(CH^3){-}CHO$ à partir de CH^3CHO et $CH^3.CH^2{-}CHO$. Les aldéhydes du premier groupe donnent avec les aldéhydes du deuxième groupe, soit des aldols, soit des aldéhydes non saturés, tandis que les aldéhydes du premier groupe donnent avec ceux du troisième des aldéhydes non saturés (2). Les aldéhydes du deuxième groupe donnent entre eux des aldols, de même qu'avec les aldéhydes du troisième groupe (3). Enfin les aldéhydes du groupe 3 en présence des alcalis caustiques donnent la réaction de Cannizzaro, c'est-à-dire forment l'alcool et l'acide correspondants.

Nous avons fait des condensations en présence de soude entre le furfurol et quelques termes de la série des aldéhydes aliphatiques. Le furfurol :

$$\begin{array}{c} CH{-\!\!-}CH \\ CH\quad C{-}CHO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}$$

comme l'indique sa formule appartient au troisième groupe et les aldéhydes aliphatiques, que nous avons employés, sont tous du premier groupe. Par conséquent le produit de condensation serait un aldéhyde non saturé. Cette réaction s'exprime d'après ce que nous avons dit plus haut par l'équation générale suivante :

$$\begin{array}{c} CH{-\!\!-}CH \\ CH\| \quad \|C{-}CHO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array} + R{-}CH^2{-}CHO = \begin{array}{c} CH{-\!\!-}CH \\ CH\| \quad \|C{-}CH{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}{-}CHO \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array} + H^2O$$

Il est probable comme Wurtz le suppose, que la formation des aldéhydes non saturés est précédée de la formation des aldols correspondants qui, par perte d'eau, donnent des aldéhydes.

La condensation en présence des alcalis caustiques exprimée par l'équation ci-dessus est connue actuellement sous le nom de « réaction de Claisen » Claisen a contribué beaucoup à l'étude de cette réaction (4), mais elle a été appliquée avant lui pour la

(1) LIEBEN, *Mon. heft.*, t. **4**, p. 11.
(2) CHIOZZA, *Lieb. Ann.*, t. **97**, p. 350 (agent de condensation HCl).
(3) HERZOG et KRUH, *Mon. heft.*, t. **21**, p. 1095.
(4) *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, II, p. 2468. — L. CLAISEN et A. C. PONDER, *Lieb. Ann.*, 1884, t. **223**, p. 138.

première fois au furfurol et à l'éthanal par G. Schmidt (1) et plus tard au propanal (2). D'autres condensations ont été faites avec le furfurol, ainsi G. Lindauer (3) le condensa avec l'aldéhyde isobutylique et en présence de la potasse a obtenu le glycol 2-2-diméthyl-3-furfur-propan-1-3-diol, tandis que, en présence de carbonate de potassium, c'est l'aldol qui se forme.

On a condensé aussi le furfurol avec des cétones aliphatiques (4) et avec la cinnamalcétone (5). Dernièrement Mlle Wolf au laboratoire de M. Haller a effectué des condensations avec le furfurol et des cétones aromatiques (6) et terpéniques (7) en se servant de l'amidure de sodium comme agent de condensation.

Schmidt n'a pu étudier les produits de condensation que donne le furfurol avec l'éthanal d'une part et le propanai d'autre part, le rendement avec lequel il les préparait ne dépassait pas 5 0/0. Il opéra la condensation de la façon suivante : 1 p. de furfurol, 2 p. d'aldéhyde aliphatique, 100 p. d'eau et 5 p. de soude à 10 0/0 sont mélangés. Le mélange s'échauffe à 40-45°, puis il est porté à 50-60°. Après neutralisation de la soude à l'acide sulfurique ou acide tartrique, le produit formé est extrait à l'éther et fractionné.

Plus tard H. Röhmer (8) en vue d'une amélioration du rendement des corps ci-dessus a modifié légèrement le mode opératoire de Schmidt. Il opère dans les conditions suivantes : 10 gr. de furfurol, 20 gr. de l'éthanal, 1000 gr. d'eau et 50 gr. de soude à 10 0/0 sont chauffés *seulement à 40°*, mais il paraît que le rendement n'a pas été augmenté et il n'a pas continué cette étude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons repris ce travail en faisant la condensation à basse température pour éviter l'action polymérisante de la soude (9) d'où vient la diminution du rendement en corps formé. En effet le rendement obtenu a été de beaucoup supérieur à celui de Schmidt. Voici le mode opératoire adopté : on met dans un flacon d'un litre et demi une molécule-gramme de furfurol, deux molécules-grammes d'aldéhyde aliphatique, 30 gr. de soude à 20 0/0 et environ 1 kg. de glace pilée qui est ajoutée en plusieurs fois. Ce mélange est agité à la machine à secouer pendant environ 5 heures. Au bout de ce

(1) *D. ch. G.*, 1880, t. **13**, II, p. 2342.
(2) *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, I, p. 574.
(3) *Mon. heft.*, 1900, t. **21**, p. 72.
(4) G. SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. **14**, p. 1459.
(5) H. BAUER et H. DIETERLE, *D. ch. G.*, t. **44**, p. 2701.
(6) *C. R.*, t. **172**, p. 1357.
(7) *C. R.*, t. **174**, p. 1469.
(8) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 283.
(9) Les produits secondaires de polymérisation ou de condensation qui peuvent être formés dans la condensation des aldéhydes ne sont pas encore bien étudiés. Franke et Kahn (*Monatsheft.*, t. **19**; p. 361) ont isolé à partir de l'aldéhyde isobutylique l'éther-sel isobutylique d'un glycol octylique $(CH^3)^2CH.CH.OH.C(CH^3)^2.CH^2O.CO.CH.(CH^3)^2$.

temps la soude est neutralisée par l'acide acétique (1) et le corps extrait à l'éther est rectifié sous vide.

Cette réaction a été appliquée aux aldéhydes suivants : éthanal, propanal, butanal, pentanal et heptanal.

I. — [α-*Furfurylidène-éthanal* (2).

```
CH——CH
CH‖  ‖C-CH=CH-CHO
  \/
  O
```

L'éthanal employé était sous forme monomère que nous avons préparé en dépolymérisant le paraldéhyde en le distillant avec 2-3 gouttes d'acide sulfurique (2). L'aldéhyde furanique est obtenu avec un rendement qui dépassait 70 0/0.

Ce sont des cristaux blancs qui fondent à 51°,5 (Schmidt, *loc. cit.*, indique 51° point de fusion) et bouillent à 97° sous 10 mm. Il peut être purifié facilement par recristallisation de ses solutions aqueuses à chaud. Son odeur est très agréable et rappelle celle de la canelle.

Semicarbazone. — Cristallise en petits cristaux blancs. Röhmer *(loc. cit.)* indique comme point de fusion 215-219° : au bloc Maquenne nous avons trouvé 219°,5 (3).

Il existe une différence appréciable dans la solubilité dans l'alcool des semicarbazones des aldéhydes que nous avons préparés c'est pourquoi nous l'avons déterminée.

Solubilité. — 100 cc. d'alcool ordinaire dissolvent à 22°, 0gr,588.

Oxime. — Cristallise en belles aiguilles blanches et fond à 110-111°.

Dosage d'azote. — 0gr,1687 de substance ont donné 15cc,3 d'azote à 14°,5 et sous 744mm,5, d'où en centièmes : Trouvé : N, 10.34. — Calculé pour $C^7H^7O^2N$: N, 10.01.

Phénylhydrazone. — Cristallise en cristaux jaunes d'or qui fondent à 125-126°.

Dosage d'azote. — 0gr,1764 de substance ont donné 20cc,8 d'azote à 16° et sous 751 mm. d'où en centièmes : Trouvé : N, 13.47. — Calculé pour $C^{13}H^{12}ON^2$: N, 13.21.

(1) Il vaut mieux éviter l'emploi des acides minéraux qui peuvent ouvrir le noyau du furfurol (MARCKWALD, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, II, p. 2811 ; t. **21**, I, p. 1398).

(2) Sur Richter, le radical :

```
CH——CH
CH‖  ‖C-CH (
  \/
  O
```

est appelé « furfur » nous lui donnons le nom « furfurylidène » par analogie avec $C^6H^5.CH <$ benzylidène et $CH^3CH <$ éthylidène.

(2) HOLLMANN, *Zt. für Ph. Ch.*, t. 43, p. 131.

(3) Cette semicarbazone et celles qui vont être décrites se décomposent lorsqu'on prend leur point de fusion au bain sulfurique.

bouillante pour éliminer la majeure partie de l'alcali. Dans le filtrat, H^2S détermine la formation immédiate d'un précipité blanc de ZnS : aucun autre sulfure ne souille ce précipité.

Le mélange des peroxydes de Mn, Ni, Co, est additionné de NO^3H à 20 0/0 et chauffé vers 60°. Un résidu brun noir qui reste sur le filtre est constitué par MnO^2. Le filtrat contient Co et Ni à l'état de nitrates de Co″ et Ni″. Il est neutralisé par KOH.

Sur une partie, additionnée d'acide acétique, le nitrite de soude solide précipitera le nitrite cobaltipotassique. La deuxième partie de la solution, traitée goutte à goutte par KCN, jusqu'à ce qu'une goutte de ce réactif redissolve le précipité formé, est additionnée, à froid, d'un grand excès de soude ou de potasse, puis d'eau de brome. Un précipité noir d'hydroxyde nickelique décèle le nickel.

Le manganèse se caractérise, avec la plus grande aisance, en fondant une très petite portion du résidu de l'action de NO^3H, sur un tesson de porcelaine, avec une pastille de potasse : il se forme du manganate de potasse.

La caractérisation de ces 4 métaux est ainsi très nette et s'effectue sans aucune difficulté. Il ne me paraît pas impossible de penser qu'elle puisse être étendue à la séparation quantitative de ces métaux.

Pour terminer, j'exprime l'opinion que l'emploi de H^2S en analyse rendra encore longtemps de bons services en analyse. Son abandon total provoque d'ailleurs des complications dont la méthode de G. Almkwist donne une idée suffisante, peu faite pour plaider en faveur d'un remplacement radical.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences de Lyon.)

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 12.12.1924.

Semicarbazone. — Cristallise en petits cristaux blancs et fond à 250°,5-251°,5.

Solubilité. — 100 cc. d'alcool ordinaire dissolvent à 22° 0gr,1644.

Dosage d'azote. — 0gr,1219 de substance ont donné 22cc,8 d'azote à 90° et sous 750 mm. d'où en centièmes : Trouvé : N, 22.05. — Calculé pour $C^8H^{11}O^2N^3$: N, 21.76.

Oxime. — Cristallise en paillettes blanches et fond à 108-109°.

Dosage d'azote. — 0gr,2250 de substance ont donné 18cc,5 d'azote à 11° et sous 753 mm. d'où en centièmes : Trouvé : N, 9.64; Calculé pour $C^8H^9O^2N$: N, 9.27.

Phénylhydrazone. — Petites aiguilles jaunes qui fondent à 143-144°.

Dosage d'azote. — 0gr,1607 de substance ont donné 17cc,2 d'azote à 17°,5 et sous 744mm,5 d'où en centièmes : Trouvé : N, 12.13. — Calculé pour $C^{14}H^{14}O^2N^2$: 12.39.

Dérivé bisulfitique. — Il se fait très facilement.

III. — *1-[α-Furfurylidène]-butanal.*

$$\text{(furanne)}-CH{=}C(-CHO)-CH^2-CH^3$$

Le butonal a été préparé par la même méthode (1) que le propanal à partir du butanol-1.

L'aldéhyde non saturé est préparé avec un rendement de 33 0/0.

Ce corps est une huile jaune très réfringente qui bout à 112-113° sous 14 mm. et à 234-235° (corr.) sous pression ordinaire et à peu près la même odeur que le corps précédent.

$$d_4^{16} = 1,065 \qquad n_D^{16} = 1,595$$

Réfraction spécifique : trouvé..... 0,319
— calculé..... 0,281

Analyse. — 0gr,2234 de substance ont donné 0gr,1357 d'eau et 0gr,5850 de gaz carbonique d'où en centièmes : Trouvé : H, 6.79; C, 71.44. — Calculé pour $C^9H^{10}O^2$: H, 6.71 ; C, 71.97.

Semicarbazone. — Cristallise en petits cristaux blancs à fond à 220-221°.

Solubilité. — 100 cc. d'alcool ordinaire à 22° dissolvent 0gr,537.

Dosage d'azote. — 0gr,1268 de substance ont donné 22cc,6 d'azote à 12° et sous 744 mm. d'où en centièmes : Trouvé : N, 20.56. — Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N^3$: N, 20.29.

(1) SABATIER et SANDERENS (*loc. cit.*).

Oxime. — Il se forme d'abord une huile qui cristallise après quelques semaines. Elle fond à 67-68°.

Dosage d'azote. — 0gr,2720 de substance ont donné 20cc,4 d'azote à 15° et sous 741 mm. d'où en centièmes : Trouvé : N, 8.50. — Calculé pour $C^9H^{11}O^2N$: N, 8.48.

Phénylhydrazone. — Cristallise en petites aiguilles jaunes et fond à 97-97°,5.

Dosage d'azote. — 0gr,1668 de substance ont donné 17 cc. à 13° et sous 738mm,5 d'où en centièmes : Trouvé : N, 11.60. — Calculé pour $C^{15}H^{16}ON^2$, 11.16.

Dérivé bisulfitique. — Ne se fait pas.

IV. — *1-[α-Furfurylidène]-pentanal.*

$$C_4H_3O\text{—CH=C(CHO)—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CH}^3$$

Le pentanal indispensable pour la préparation de ce corps a été obtenu à partir du pentanoïque-1 par la méthode catalytique de Sabatier et Mailhe (1) en le faisant passer vers 400° sur de l'oxyde manganeux. Le pentanoïque-1 est préparé par la méthode de Grignard (2) à partir de chlorure de butyle, qui provenait (3) du butanal-1.

La couleur, la consistance et l'odeur de ce corps rappellent celles des homologues inférieurs. Il bout à 120-121° sous 14 mm. et à 245-246° (corr.) sous pression ordinaire :

$$d_4^{23} = 1,0299 \qquad n_D^{23} = 1,5744$$

Réfraction spécifique :	trouvé.....	0,321
—	calculé.....	0,285

Analyse. — 0gr,2468 de substance ont donné 0gr,1689 d'eau et 0gr,6611 de gaz carbonique d'où en centièmes : Trouvé : H, 7.66 ; C, 73.08. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$: H, 7.37 ; C, 73.14.

Semicarbazone. — Elle cristallise en cristaux blancs et fond à 176-177°.

Solubilité. — 100 cc. d'alcool ordinaire à 22° dissolvent 2gr,504.

Dosage d'azote. — 0gr,2853 de substance ont donné 20cc,1 d'azote à 19° et sous 748mm,4 d'où en centièmes : Trouvé : N, 19.25. — Calculé pour $C^{11}H^{15}O^2N^3$: N, 19.00.

Oxime. — Cristallise en longues aiguilles blanches dans une solution hydroalcoolique et recristallisée dans de l'éther pétrole, fond à 75°,5-77°.

(1) *C. R.*, t. 158, p. 831.
(2) *Ann. Chim.* 1901, t. 3, p. 454.
(3) H. Fournier, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 5, p. 920.

N° 172. — Etude sur les phosphates naturels; par M. Georg SCHULER.

(1.10.1924.)

Sous ce titre, M. A. Grammont a publié (1) une très intéressante communication sur la présence du chrome dans les phosphates naturels. Les résultats correspondent à des faits signalés déjà (2) dans la littérature allemande.

Lorsque M. A. Grammont dit : « Quant à l'oxyde de chrome, à ma connaissance, il n'est signalé nulle part comme entrant dans la composition des phosphates de calcium naturels », il est évident que la communication de 1898, mentionnée plus haut, a échappé à son attention.

Je rappelle également l'ouvrage de Ludwig Schucht : *Die Fabrikation des Superphosphats*, 3ᵉ édit., 1908, p. 48. La teneur chromique de certains phosphates est un fait bien connu depuis 26 années.

N° 173. — Séparation qualitative du Ni, Co, Zn, Mn; par M. LEMARCHANDS.

(27.11.1924.)

Les méthodes d'analyse qualitative, sont encore, à l'heure actuelle, basées sur les propriétés des sulfures et l'emploi de H^2S et du sulfure d'ammonium comme réactifs.

Quelques essais ont été tentés pour substituer à ces corps, assez désagréables à manipuler, d'autres réactifs, en particulier l'eau oxygénée en milieu alcalin (Méthode d'analyse qualitative sans l'emploi de H^2S), G. Almkwist (*Zeit. anorg. Ch.*, t. **103**, p. 221-239).

Ces méthodes sont loin d'être devenues classiques. Il est cependant avantageux, dans certains cas, d'opérer cette substitution.

L'analogie des sulfures et des oxydes attire l'attention des analystes sur la possibilité de se servir des propriétés de ces derniers pour réaliser la séparation des métaux. L'existence de divers degrés d'oxydation, pour un grand nombre de métaux, donne plus de champ aux possibilités de séparation. Les moyens techniques d'oxydation se sont aussi beaucoup améliorés depuis l'apparition des persels. J'ai déjà, en collaboration avec Mme Lemarchands, appliqué le perborate de soude à la séparation du fer, du chrome et de l'aluminium (*Annales de Chimie analytique*, 15 mars 1921, t. **3**, p. 86-87). Nous avons amélioré très sensiblement la méthode ordinaire de séparation de ces trois métaux.

J'ai de même substitué à la méthode de séparation par les sulfures celle du perborate de sodium et de la soude, pour les métaux Zn,

(1) *Bull.* (4), t. 35. p. 405.

(2) G. Schuler : Chromoxyd im Algierphosphat, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1898, p. 48.

Mn, Ni, Co. La méthode généralement utilisée consiste à traiter le mélange des 4 sulfures par l'acide chlorhydrique dilué. Les sulfures de zinc et de manganèse sont ainsi dissous, ceux de Ni et de CO restent théoriquement inattaqués. En réalité, souvent le sulfure de cobalt se solubilise partiellement et vient gêner sérieusement la recherche du zinc. En effet, le traitement par la potasse concentrée, qui permet de séparer le zinc du manganèse (formation de zincate et d'hydroxyde manganeux) provoque la dissolution de l'hydroxyde de cobalt qui possède alors un caractère légèrement acide. La caractérisation du zinc par H^2S dans la solution alcaline est manquée, la couleur noire du sulfure de cobalt qui précipite masque la couleur blanche de ZnS.

En outre, pour les chimistes peu expérimentés, la dissolution des sulfures de Zn et de Mn, si elle n'est pas bouillie pour chasser H^2S, provoque des erreurs. L'H^2S qui reste dans la solution, neutralisé par KOH additionnée pour redissoudre le zinc, précipite celui-ci sous forme de sulfure insoluble dans un excès de KOH. Le précipité obtenu est souvent confondu, sans excuses du reste, avec le précipité d'hydroxyde mangaueux.

Ces diverses causes d'erreur fout que cette méthode, qui peut convenir à des chimistes avertis, est trop délicate. particulièrement pour les étudiants qui l'emploient. Je propose donc le processus suivant, plus net et pratique (1) : le mélange des chlorures, traité par KOH, se transforme en oxydes. ZnO se redissout tandis que les oxydes de Ni, Co et Mn restent insolubles. L'addition de perborate de soude transforme à froid ces oxydes en composés suroxygénés, MnO en MnO^2, NiO et CoO en peroxydes. De ce fait l'oxyde de Co s'insolubilise complètement.

Ces oxydes isolés et lavés, traités par NO^3H se sépareront aisément par suite de l'inaction de l'acide nitrique sur l'oxyde singulier MnO^2, tandis que la salification des deux oxydes supérieurs de Ni et de Co, entraîne la formation des nitrates cobalteux et nickeleux, avec dégagement d'oxygène.

Le Ni et le Co sont caractérisés dans la solution nitrique. l'un par la formation de nitrite cobaltipotassique, l'autre par la production d'hydroxyde nickelique ou par la diméthylglyoxime. Le manganèse ne peut pas être décelé dans cette solution par la formation de manganate. Ou le retrouve donc intégralement comme MnO^2 dans le résidu du traitement par NO^3H.

En pratique cette séparation s'effectue comme suit :

La solution des chlorures, concentrée, est traitée à froid par la soude ou la potasse, de façon que la concentration en alcali soit relativement élevée (20 0/0 environ). Peu à peu, on ajoute dans cette solution tiède, du BO^3Na solide. Le précipité grisâtre noircit immédiatement par suite de la formation de MnO^2 et des oxydes supérieurs de Ni et de Co. Après addition d'un excès sérieux de perborate, on filtre. La filtration est facile et rapide, on lave à l'eau

(1) Je n'ai pas mentionné l'ennui que provoque souvent la formation du NiS colloïdal, lorsqu'on emploie le sulfure d'Am pour précipiter les sulfures de Zn, Ni, Co, Mn.

bouillante pour éliminer la majeure partie de l'alcali. Dans le filtrat, H^2S détermine la formation immédiate d'un précipité blanc de ZnS : aucun autre sulfure ne souille ce précipité.

Le mélange des peroxydes de Mn, Ni, Co, est additionné de NO^3H à 20 0/0 et chauffé vers 60°. Un résidu brun noir qui reste sur le filtre est constitué par MnO^2. Le filtrat contient Co et Ni à l'état de nitrates de Co'' et Ni''. Il est neutralisé par KOH.

Sur une partie, additionnée d'acide acétique, le nitrite de soude solide précipitera le nitrite cobaltipotassique. La deuxième partie de la solution, traitée goutte à goutte par KCN, jusqu'à ce qu'une goutte de ce réactif redissolve le précipité formé, est additionnée, à froid, d'un grand excès de soude ou de potasse, puis d'eau de brome. Un précipité noir d'hydroxyde nickelique décèle le nickel.

Le manganèse se caractérise, avec la plus grande aisance, en fondant une très petite portion du résidu de l'action de NO^3H, sur un tesson de porcelaine, avec une pastille de potasse : il se forme du manganate de potasse.

La caractérisation de ces 4 métaux est ainsi très nette et s'effectue sans aucune difficulté. Il ne me paraît pas impossible de penser qu'elle puisse être étendue à la séparation quantitative de ces métaux.

Pour terminer, j'exprime l'opinion que l'emploi de H^2S en analyse rendra encore longtemps de bons services en analyse. Son abandon total provoque d'ailleurs des complications dont la méthode de G. Almkwist donne une idée suffisante, peu faite pour plaider en faveur d'un remplacement radical.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences de Lyon.)

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 12.12.1924.